

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**H. GEIGER**

106. BAND. 5. UND 6. HEFT

MIT 56 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 12. JULI 1937)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1937

Die

## Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10% der Satz-kosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Verfügung zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei.

**Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.**

### Aufnahmebedingungen.

Die notwendig gewordene Umfangverminderung der Zeitschrift für Physik macht es erforderlich, an die zur Veröffentlichung eingesandten Arbeiten einen schärferen Maßstab anzulegen als bisher. Die Anforderungen, welche in Zukunft an alle Arbeiten in sachlicher und formaler Hinsicht gestellt werden, sind aus den untenstehenden Richtlinien zu ersehen. Der Herausgeber knüpft daran die Bitte, daß jeder Autor durch Kürze und Klarheit seines Manuskriptes zur Hebung der Zeitschrift beitragen möge. Nicht die Länge bestimmt den Wert einer Arbeit, sondern der Umfang der neuen Erkenntnisse und die Prägnanz der Darstellung.

### Richtlinien.

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können in der bisher üblichen Breite keinesfalls mehr aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien voll entsprechen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

**Der Herausgeber: H. Geiger.**



# Über das Bogenspektrum des Quecksilbers im Infrarot.

Von **Gebh. Wiedmann** und **Werner Schmidt** in Dresden.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1937.)

1. Beschreibung eines neuartigen Prismenspektrographen für Infrarot. —
2. Auswertung des Hg-Bogenspektrums im Infrarot.

Seit längerer Zeit beschäftigen wir uns mit der Untersuchung des roten Teiles des Hg-Bogenspektrums. Die bis vor kurzem im Handel erhältlichen photographischen Platten für dieses Gebiet genügten unseren Wünschen nicht, denn nur mit Mühe war die starke Hg-Linie 10140 Å gerade noch zu erhalten. Bei unseren Bemühungen, geeignete Farbstoffe zur Sensibilisierung der Platten zu finden, unterstützte uns W. König und überließ uns von ihm selbst hergestellte Cyaninfarbstoffe, mit denen es uns gelang, durch Sensibilisierung und Übersensibilisierung geeigneter Badeplatten bis über 13000 Å vorzudringen<sup>1)</sup>. Der Hersteller des Farbstoffs überließ denselben der Agfa. Die Aufnahmen mit dem neuen Apparat großer Dispersion sind mit Agfa-Infrarotplatten gemacht.

Wellenlängen des Infrarot-Spektrums von Quecksilber.

<i>I</i>	$\lambda$ Luft Å	$\nu$ Vakuum	<i>I</i>	$\lambda$ Luft Å	$\nu$ Vakuum
0	7097,1	14086,50	0 <i>d</i>	7388,3	13531,26
0 <i>d</i>	7107,6	14065,69	2	7412,3	13487,45
3 <i>d</i>	7126,3	14028,79	3 <i>s</i>	7418,2	13476,73
0 <i>d</i>	7134,0	14013,65	3 <i>d</i>	7454,1	13411,84
00 <i>d</i>	7147,3	13987,58	00	7456,8	13406,99
00 <i>d</i>	7162,8	13957,32	2 <i>d</i>	7461,4	13398,72
0	7170,6	13942,15	0	7486,3	13354,17
1	7174,7	13934,42	0	7516,2	13301,06
4	7177,6	13928,55	3 <i>d</i>	7520,1	13294,16
0 <i>d</i>	7192,7	13899,32	00	7532,2	13272,81
0 <i>d</i>	7209,1	13867,71	3	7543,0	13253,82
0	7240,0	13808,35	5	7552,7	13236,80
1 <i>s</i>	7245,7	13797,49	00 <i>d</i>	7593,8	13165,18
3 <i>d</i>	7269,8	13751,76	0	7598,3	13157,21
4 <i>d</i>	7294,8	13704,64	5 <i>d</i>	7602,5	13149,94
1	7316,7	13663,63	1	7605,9	13144,06
1 <i>d</i>	7332,4	13634,39	2	7621,2	13117,68
3 <i>s</i>	7346,7	13607,85	2	7646,7	13073,95
0 <i>d</i>	7348,6	13604,34	1	7661,1	13049,38
2 <i>d</i>	7367,1	13570,18	2	7667,4	13038,66
5 <i>d</i>	7371,4	13562,27	8	7674,5	13026,61
2 <i>d</i>	7373,5	13558,41	2	7676,8	13022,70

<sup>1)</sup> Mitgeteilt auf der Physikertagung in Würzburg.

$i$	$\lambda$ Luft Å	$\nu$ Vakuum	$I$	$\lambda$ Luft Å	$\nu$ Vakuum
0 d	7699,6	12984,15	0	8470,0	11803,18
0 d	7704,8	12975,39	1	8491,0	11773,99
1	7718,2	12952,87	5	8505,1	11754,48
10	7729,0	12934,77	1	8510,3	11747,30
1	7731,9	12929,92	1	8512,8	11746,61
2	7734,4	12925,75	1	8538,5	11708,51
1 d	7753,2	12894,41	3	8556,5	11683,89
1	7804,8	12809,19	3	8581,9	11649,31
1	7814,9	12792,64	0	8588,6	11640,23
3 d	7820,8	12782,99	3	8612,1	11608,47
3	7822,2	12780,70	0	8618,7	11599,59
2	7826,4	12773,84	0	8627,7	11587,49
00	7864,7	12711,65	6	8652,3	11554,55
00	7899,1	12656,31	0 d	8666,8	11535,23
3	7929,7	12607,48	0	8679,6	11531,50
4 s	7944,4	12584,16	3	8686,2	11509,47
1 s	7973,2	12538,56	4	8703,0	11487,13
5 s	7979,0	12529,45	3	8706,6	11482,38
0	7998,1	12499,54	0 d	8718,8	11466,32
3 s	8022,3	12461,84	3	8736,9	11442,57
1	8050,3	12418,51	2	8751,1	11424,01
2	8058,4	12406,03	6	8757,6	11415,53
5	8070,3	12387,74	4	8762,8	11408,76
0 d	8090,1	12357,43	4	8772,7	11395,89
1 d	8113,1	12322,41	1	8778,0	11389,01
0 d	8136,5	12286,98	5	8783,6	11381,75
1	8145,0	12274,16	1	8830,7	11321,06
2	8153,6	12261,22	2	8885,5	11251,26
8	8163,3	12246,65	4	8893,4	11241,26
7	8165,8	12242,90	0	8965,4	11151,01
5	8172,6	12232,72	3	8973,8	11140,58
1	8180,5	12220,91	3	8987,6	11123,48
00	8187,7	12210,17	3	8991,2	11119,02
9	8195,5	12198,55	0	9031,4	11069,54
2	8197,4	12195,72	3	9039,7	11059,38
4	8200,3	12191,41	0	9052,0	11044,36
0	8205,5	12183,69	1	9058,3	11036,56
1	8214,0	12171,08	3	9067,6	11025,24
00	8231,8	12144,77	1 d	9073	11018,68
1	8238,5	12134,90	0	9095,5	10991,43
0 d	8251,3	12116,08	0	9103,9	10981,29
00	8261,5	12101,12	1	9157,7	10916,80
1 d	8272,4	12085,18	2	9200,7	10865,79
1 d	8287,9	12062,59	2	9203,3	10862,72
00	8302,1	12041,81	8	9243,5	10815,49
1 d	8315,9	12021,84	1	9246,5	10811,98
0 d	8340,1	11986,96	4	9253,7	10803,57
1 s	8353,3	11968,03	2	9263,5	10792,15
2 d	8373,2	11939,59	2	9279,1	10774,01
3 s	8401,4	11899,53	4	9298,5	10751,54
00	8410,3	11886,94	0	9319,2	10727,66
1	8418,7	11875,08	1 d	9329,6	10715,71
1	8422,9	11869,16	5 d	9339,0	10704,92
1 d	8442,9	11841,05	2 d	9343,0	10700,34
1 s	8463,5	11812,24	0 d	9377,6	10660,87

<i>I</i>	$\lambda$ Luft Å	$\nu$ Vakuum	<i>I</i>	$\lambda$ Luft Å	$\nu$ Vakuum
0	9406,0	10628,69	1	10235,1	9767,63
2	9419,4	10613,58	1	10240,6	9762,38
3	9425,9	10606,26	0	10273,5	9731,13
4	9431,9	10599,51	3	10298,2	9707,80
5	9438,7	10591,88	0	10312,5	9694,34
6	9442,7	10587,28	3	10333,0	9675,11
0	9478,3	10547,53	1	10335	9673,24
0	9487,2	10537,63	2	10359,5	9650,37
6	9496,0	10527,87	0	10388,0	9623,90
0	9509,4	10513,04	2	10423,5	9591,13
1	9517,0	10504,65	2 <i>d</i>	10432	9583,32
6	9526,8	10493,85	0	10450,5	9566,36
0	9538,3	10481,20	0	10504,5	9517,19
2 <i>d</i>	9545,2	10473,62	6	10715,5	9329,75
1	9547,5	10471,10	1	11028,3	9065,12
1 <i>s</i>	9554,4	10463,45	1	11040,8	9054,86
1 <i>d</i>	9574,3	10441,80	9	11176,8	8944,70
0	9602,7	10410,92	2 <i>d</i>	11206	8921,40
2 <i>s</i>	9638,8	10371,94	10	11287,1	8857,24
0	9775,1	10227,25	2 <i>d</i>	11372,5	8793,14
2 <i>s</i>	9793,0	10208,57	0	11376	8788,04
2 <i>s</i>	9822,2	10178,23	1	11437,5	8740,80
6	9838,1	10161,78	0	11476	8711,49
0	9915,3	10082,68	2	11491,7	8699,59
4	9945,1	10052,48	2	11688,7	8552,93
0	9957,8	10039,66	2	11769,1	8494,52
6	9969,7	10027,68	0	11787,5	8481,26
4	9981,1	10016,23	3	11889,0	8408,80
3	9999,0	9998,30	0	11912	8392,57
2	10121,2	9877,62	1,5	11952,5	8364,14
2	10129,7	9869,33	2	11977,3	8346,83
20	10140,6	9858,73	2	12020	8317,19
1	10178,7	9821,83	2,5	12071,7	8281,57
0 <i>d</i>	10208,3	9793,27	0	12103,5	8259,82
0	10220,5	9781,58	1,5	12129,0	8242,46
4	10229,6	9772,88	0	12156,4	8223,88

Da nach den aus unserer früheren Arbeit<sup>1)</sup> bekannten Termen, und, wie die Aufnahmen mit einem gewöhnlichen im Institut hergestellten Spektrographen zeigen (Fig. 1 und 2), in diesem Spektralgebiete eine Reihe von Serien liegen, so bemühten wir uns, einen Spektralapparat mit großer Lichtstärke und großem Auflösungsvermögen zu erhalten. Ein Gitterapparat kam nicht in Frage, trotz der Brauchbarkeit der Gitter gerade im roten Gebiet<sup>2)</sup>, weil in nächster Nähe von sehr starken Linien ganz schwache zu erwarten waren, die bei langen Expositionszeiten von den Gittergeistern der starken Linien überdeckt werden. Bei unseren Bemühungen um einen Spektrographen fanden wir Unterstützung bei der Notgemeinschaft der

<sup>1)</sup> G. Wiedmann, Ann. d. Phys. (4) **38**, 1041—1055, 1912. —

<sup>2)</sup> F. Paschen u. R. Ritschl, Ann. d. Phys. **18**, 867—892, 1933.

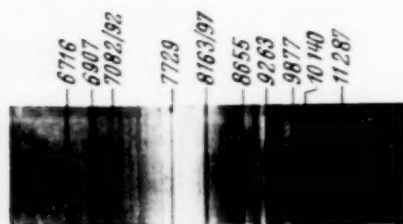


Fig. 1.

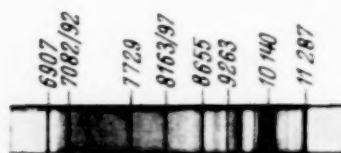


Fig. 2.

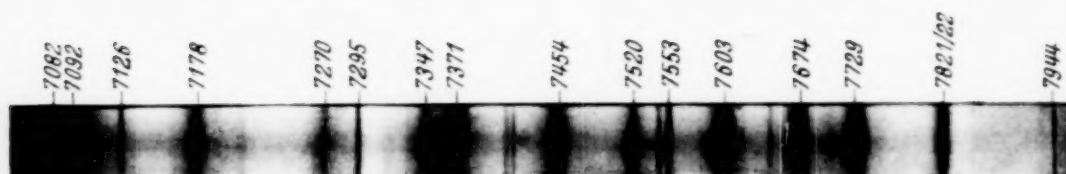


Fig. 3.

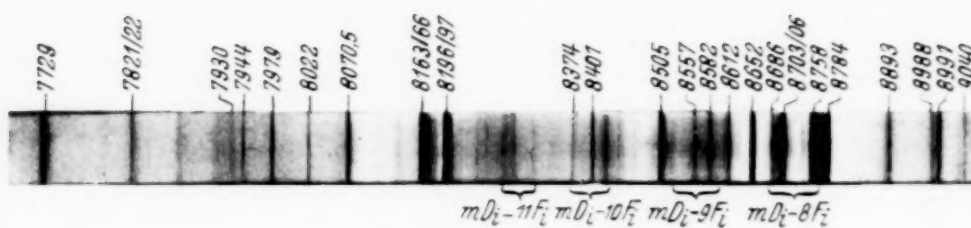


Fig. 4.

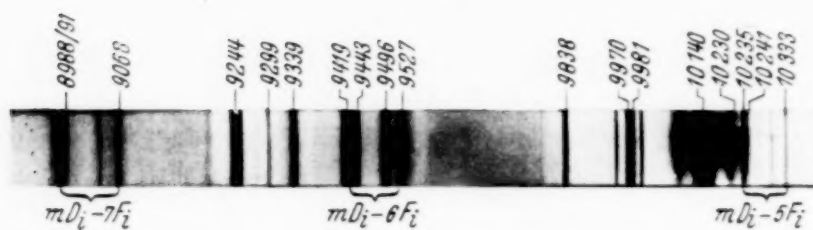


Fig. 5.

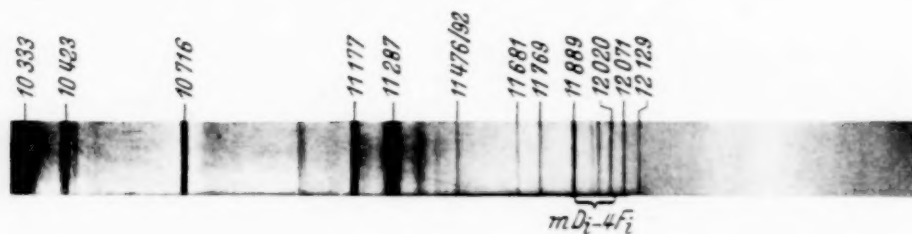


Fig. 6.

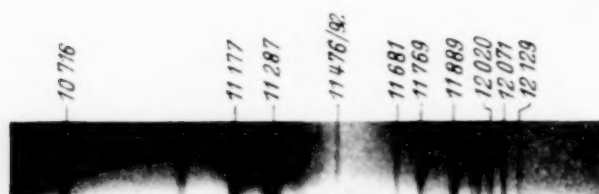


Fig. 7.



Deutschen Wissenschaft, die die Mittel bereitstellte. Vor allem aber danken wir der Firma Bernhard Halle Nachfl. (Dr. Ritter), Berlin für ihr Eingehen auf unsere Wünsche. Herr Neubauer in dieser Firma hat durch unermüdliche Bemühungen nachstehenden Apparat zustande gebracht.

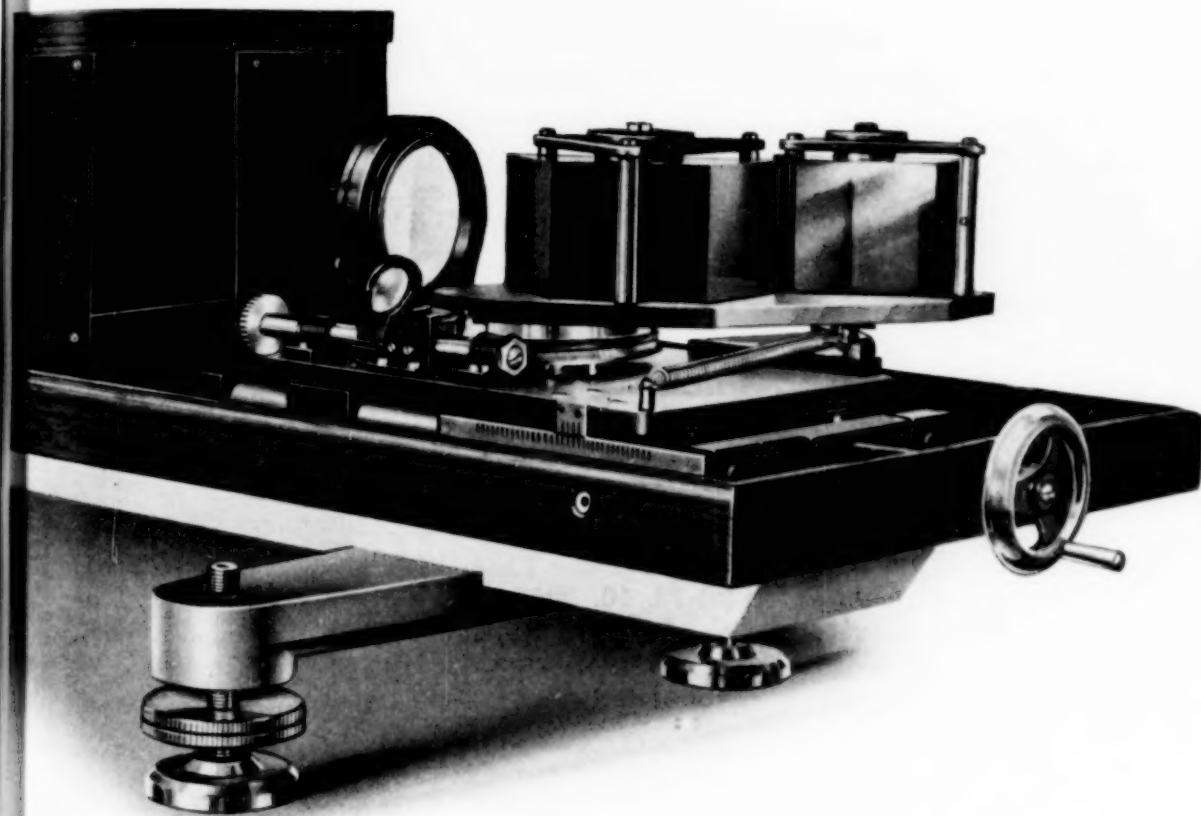


Fig. 8.

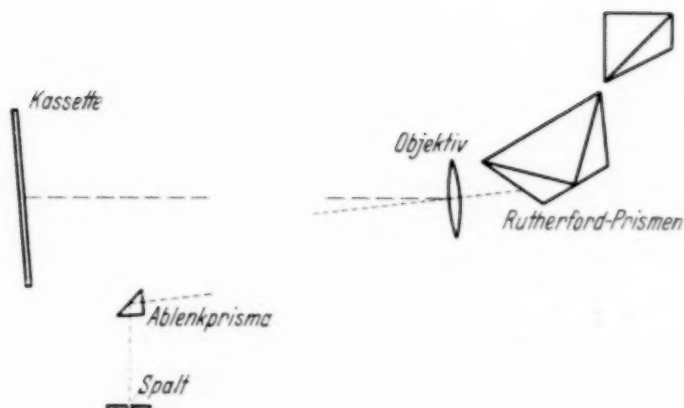


Fig. 9.

Verwendet werden Schwerflintprismen in Littrow-Aufstellung. An den beiden Rutherford-Prismen mit  $90^\circ$  und  $45^\circ$  brechendem Winkel sind durch optischen Kontakt Quarzkeile mit je  $19^\circ$ -Winkeln angesetzt. Die Prismen

sind drehbar auf einem Tisch mit Gradeinteilung angeordnet. Die Dispersion bei 10000 Å beträgt etwa 18 Å/mm. Die Brennweite des chromatischen Objektivs ist 1500 bis 1700 mm, der Durchmesser 70 mm. Die Kassette ist  $9 \times 24$  cm. Der Apparat wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Laboratorium für Farbenchemie (W. König) und dem Röntgenlaboratorium zur Verfügung gestellt.

Die Vermessung der Linien geschah in der üblichen Weise gegen Eisennormalen und im alleräußersten Gebiete, wo solche noch fehlen, gegen Hg-Linien. Die Einordnung der gefundenen Linien läßt sich größtenteils leicht mit den in unserer früheren Arbeit, sowie den von Paschen<sup>1)</sup> und den von Takamine<sup>2)</sup> mitgeteilten Termen vornehmen. Einige weitere Einordnungen werden später mit den Ergebnissen des Cd- und Zn-Spektrums in diesem Spektralbereich mitgeteilt werden. Außer Takamine haben inzwischen noch Murakawa<sup>3)</sup> und Masaki<sup>4)</sup> dieses Gebiet untersucht.

*Dresden, Röntgenlaboratorium der Techn. Hochschule, April 1937.*

<sup>1)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **6**, 47, 1930. — <sup>2)</sup> T. Takamine u. T. Suga, Sci. Pap. Inst. Chem. Res. Tokio **13**, 1, 1930. — <sup>3)</sup> K. Murakawa, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3) **18**, 10, 564, 1936. — <sup>4)</sup> O. Masaki, K. Kobayakawa u. T. Morita, Journ. of Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **6**, 3, 291, 1936.

(Aus dem vereinigten I. und II. Institut der Universität Wien.)

## Über die im Massenspektrometer ohne Magnetfeld beobachteten „Geister“.

Von **H. Hintenberger** und **J. Matthauch**.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1937.)

Durch eine Verallgemeinerung der Smytheschen Theorie des Geschwindigkeitsfilters ergibt sich eine zwanglose Erklärung für die im Massenspektrometer beobachteten „Geister“. Es werden einfache Formeln zur Berechnung ihrer Lage angegeben und Möglichkeiten aufgezeigt, um Störungen durch „Geister“ zu vermeiden.

**1. Einleitung.** Von W. R. Smythe gemeinsam mit dem einen von uns wurde ein Massenspektrometer vorgeschlagen und gebaut, mit dem erstmalig der massenspektroskopische Nachweis des seltenen Sauerstoffisotops  $^{18}\text{O}$  gelang<sup>1)</sup>. Eine ähnliche Apparatur wurde auch in Wien aufgestellt<sup>2)</sup>. Bei diesen Instrumenten werden durch ein System von Kondensatoren, an denen die Wechselspannung eines quarzgesteuerten Oszillators liegt, aus einem Kanalstrahl Teilchen einer Geschwindigkeit  $\dot{x}$  ausgefiltert. Diese passieren dann das elektrostatische Feld eines Zylinderkondensators, in dem sie je nach ihrer Masse verschiedene Bahnen beschreiben (siehe Fig. 1). Bei einer bestimmten Spannung  $X$  am radialen Feld werden dann Teilchen einer bestimmten Masse  $M$  auf den Auffänger  $E$  eines hochempfindlichen Elektrometers gelangen und es gilt:

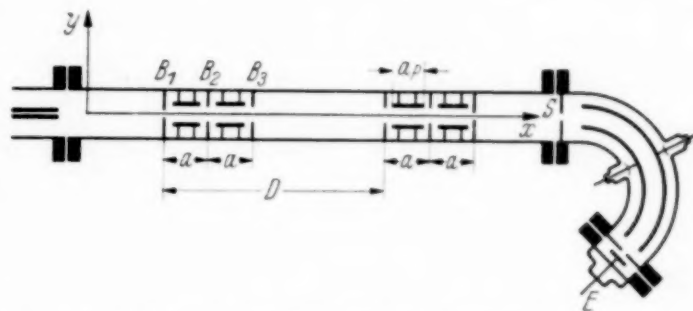


Fig. 1. Schematische Skizze des Massenspektrometers.

$$M = \text{Const} \cdot \frac{X}{f^2}. \quad (1)$$

(Const ist eine Apparaturkonstante und  $f$  eine ganze Zahl, die angibt, welcher Oberton der Grundschwingung des Oszillators, dem leicht durch einfache Umschaltungen Obertöne entnommen werden können, am Geschwindigkeitsfilter liegt.) Die Isotopengewichte  $M$  sind also bei sonst konstanten Daten

<sup>1)</sup> W. R. Smythe u. J. Matthauch, Phys. Rev. **40**, 429, 1932. — <sup>2)</sup> J. Matthauch, Phys. ZS. **33**, 899, 1932.

der Ablenkspannung  $X$  exakt proportional und können so genau wie diese gemessen werden. Durch Verwendung verschiedener Oberschwingungen (verschiedener  $f$ ) lassen sich besonders genau Massen miteinander vergleichen, die im Verhältnis der Quadrate der verwendeten  $f$ -Werte stehen; denn die verschiedenen Massen können dann bei fast der gleichen Ablenkspannung beobachtet werden (künstliches Dublett) und die  $f$ -Werte, die in die Massenberechnung eingehen, sind genau ganze Zahlen, wie Lissajousfiguren mit der Braunschen Röhre beweisen.

2. Das Smythesche Geschwindigkeitsfilter und die damit beobachteten „Geister“. Das Geschwindigkeitsfilter wird aus zwei gleichgebauten Kondensatorpaaren gebildet, die sich im Abstand  $D$  voneinander befinden (siehe Fig. 1). Jedes Paar besteht aus zwei völlig gleichen Kondensatoren, die im Abstand  $a$  voneinander angebracht sind und deren Streufelder durch geerdete Blenden  $B$  abgeschirmt werden. Wegen der Gleichheit der einzelnen Kondensatoren wird das Feld im Kondensatorpaar längs der  $x$ -Achse der Bedingung

$$\mathfrak{E}_y = f(x) = f(x - a)$$

genügen. Wie zuerst Smythe<sup>1)</sup> durch Entwicklung von  $\mathfrak{E}_y$  in eine Fourier-Reihe zeigen konnte, werden dann Teilchen der Geschwindigkeit

$$\dot{x}_0 = \frac{2av}{n'} \quad (n' = 1, 3, 5 \dots)$$

( $v$  = Frequenz der verwendeten Wechselspannung) ein solches Feld für jede Phase ohne Ablenkung, d. h. parallel zu ihrer Eintrittsrichtung, wieder verlassen. Aus dem ersten Kondensatorpaar wird also ein Teilchen, das längs der  $x$ -Achse kommend mit der Geschwindigkeit  $\dot{x}_0$  eintritt, mit einer Parallelverschiebung wieder austreten, die von der Phase des Feldes beim Eintritt abhängt. Sorgt man dafür, daß die Distanz  $D$  der Kondensatorpaare so gewählt wird, daß das zweite Paar in entgegengesetzter Phase betreten wird, so wird diese Parallelverschiebung wieder rückgängig gemacht und das Teilchen wird nach Passieren des Geschwindigkeitsfilters wieder in der  $x$ -Achse fliegen. Teilchen anderer Geschwindigkeit als  $\dot{x}_0$  werden im allgemeinen abgelenkt werden, doch kann über ihr Verhalten keine Aussage gemacht werden, so lange die Fourier-Koeffizienten für  $f(x)$  unbestimmt gelassen werden, wie das in der ursprünglichen Theorie von Smythe der Fall war. Es ist also denkbar, daß in Spezialfällen auch andere Geschwindigkeiten das Filter passieren.

Der Meßvorgang mit dem Massenspektrometer spielt sich folgendermaßen ab: Die am Radialfeld liegende Gleichspannung  $X$  wird in kleinen

<sup>1)</sup> W. R. Smythe, Phys. Rev. **28**, 1275, 1926.



Schritten verändert und zu jedem  $X$ -Wert der aufs Elektrometer treffende Ionenstrom  $I$  gemessen. Erreicht  $X$  den Wert  $X_0$ , bei dem alle Teilchen der Masse  $M$  den Auffänger  $E$  treffen, so wird  $I$  seinen Höchstwert annehmen und die  $I = f(x)$ -Kurve wird ein steiles Maximum aufweisen. Jeder Masse  $M$  im Ionenstrahl entspricht ein solches Maximum von  $I$ .

Mit der Apparatur in Pasadena sind nun mit reinen Sauerstoffionen außer den normalen Sauerstofflinien Maxima beobachtet worden, die sich weder durch andere Massen im Strahl, noch nach der Smytheschen Theorie als Sauerstoffmaxima erklären

lassen. Fig. 7 zeigt solche Geister, wie sie von Smythe und Mattauch<sup>1)</sup> beobachtet wurden. Man wird vermuten, daß es sich hier um von  $\dot{x}_0$  verschiedene Geschwindigkeiten handelt, über die, wie oben erwähnt, die ursprüngliche Smythesche Theorie nichts aussagen kann. Durch eine Revision der Theorie konnte Smythe auch qualitativ feststellen, daß außer  $\dot{x}_0$  noch andere Geschwindigkeiten durchs

Filter gehen können, wenn die Kondensatorpaare symmetrisch zur Mittelblende  $B_2$  gebaut sind. Es gelang auch durch ein zusätzliches rohes Filter und durch Änderung der Symmetrieverhältnisse<sup>2)</sup> Störungen durch Geister zu vermeiden. Ungeklärt blieb es jedoch, wieso bei der in Wien gebauten Apparatur<sup>3)</sup>, die mit der in Pasadena große Ähnlichkeit aufwies, keine Geister beobachtet wurden.

3. Verallgemeinerung der Theorie des Geschwindigkeitsfilters. Behandelt man die Vorgänge im Geschwindigkeitsfilter statt mit Fourier-Reihen mit Vektoren in der komplexen Ebene, wie das für Schwingungsvorgänge üblich ist, so ergibt sich für die Funktion des Filters ein wesentlich einfacheres Bild.

In einer früheren Arbeit ist von dem einen von uns<sup>4)</sup> gezeigt worden, daß man zur Berechnung der Bewegung eines geladenen Teilchens im Wechselfeld eines Kondensators das wirkliche Feld (samt Streufeld) ersetzen kann durch ein ideal homogenes Wechselfeld von der Länge

$$a_h = a_p + d - 2\xi, \quad (2)$$

<sup>1)</sup> W. R. Smythe u. J. Mattauch, l. c. — <sup>2)</sup> W. R. Smythe, Phys. Rev. **45**, 299, 1934. — <sup>3)</sup> J. Mattauch, l. c. — <sup>4)</sup> H. Hintenberger, ZS. f. Phys. **105**, 501, 1937.

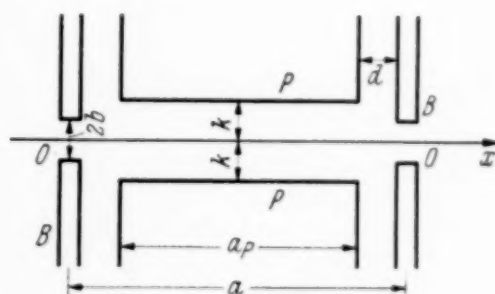


Fig. 2. Längsschnitt durch einen Kondensator des Geschwindigkeitsfilters.

$P, P$  = Kondensatorplatten,  $B, B$  = geerdete Blenden zum Abschirmen der Streufelder,  $O, O$  = Blendenöffnung.

dessen Mittelpunkt mit dem Mittelpunkt des Kondensators zusammenfällt. Hier bedeutet (siehe Fig. 2)  $d$  den Abstand der Blende vom Rand der Kondensatorplatten und  $a_p$  deren Länge, während  $\xi$  nach einer in Abschnitt 5 der erwähnten Arbeit gegebenen Formel aus  $d$ , dem Plattenabstand  $2k$  und der Blendenöffnung  $2b$  zu berechnen ist. Die Ablenkung eines Teilchens (tg des Winkels der Austrittsrichtung gegen die  $x$ -Achse), das längs der  $x$ -Achse mit der Geschwindigkeit  $\dot{x}$  kommend, zur Zeit  $t_g$  bei  $x = g$  dieses homogene Feld betritt, ist dann gegeben durch:

$$\operatorname{tg} \alpha = C \cdot \frac{\varepsilon \cdot U}{\mu \cdot k \cdot v^2} \cdot \mathfrak{A}'_h \cdot e^{i\omega t_g} \quad (3)$$

seine  $y$ -Koordinate beim Austritt aus dem homogenen Feld ist:

$$y_1 = C \cdot \frac{\varepsilon \cdot U}{\mu \cdot k \cdot v^2} \cdot \mathfrak{A}''_h \cdot e^{i\omega t_g}. \quad (4)$$

( $C = F/300$ ,  $F$  = Faraday-Konstante,  $\varepsilon$  = Ladung des Teilchens in Elementarquanten,  $M$  = seine Masse in Atomgewichtseinheiten,  $\omega = 2\pi\nu$  = Kreisfrequenz,  $2U$  = Amplitude der Wechselspannung in Volt und  $2k$  = Abstand der Kondensatorplatten.)  $\mathfrak{A}'_h = u'_h + iv'_h$  und  $\mathfrak{A}''_h = u''_h + iv''_h$  sind Vektoren in der komplexen Ebene, deren Komponenten gegeben sind durch:

$$u'_h = \frac{1}{2\pi l} \cdot \sin 2\pi \frac{a_h}{l}, \quad v'_h = \frac{1}{2\pi l} \cdot \left(1 - \cos 2\pi \frac{a_h}{l}\right), \quad (5)$$

$$u''_h = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(1 - \cos 2\pi \frac{a_h}{l}\right), \quad v''_h = \frac{1}{4\pi^2} \left(2\pi \frac{a_h}{l} - \sin 2\pi \frac{a_h}{l}\right) \quad (6)$$

und deren Längen (Absolutbeträge) sich ergeben zu:

$$A' = \frac{1}{\pi l} \left| \sin \pi \frac{a_h}{l} \right|, \quad (7)$$

$$A'' = \frac{1}{4\pi^2} \sqrt{2 \left(1 - \cos 2\pi \frac{a_h}{l}\right) + 4\pi^2 \frac{a_h^2}{l^2} - 4\pi \frac{a_h}{l} \sin 2\pi \frac{a_h}{l}}, \quad (8)$$

$l$  bedeutet den Weg des Teilchens, der während der Schwingungsdauer in der  $x$ -Richtung zurückgelegt wird ( $l = \dot{x} \cdot \tau$ ).

Betrachten wir einen Strahl geladener Teilchen, so können wir sein Verhalten beschreiben durch die Formeln (3) und (4) für das einzelne Teilchen, wenn wir beachten, daß die Eintrittszeit  $t_g$  variiert. Die Vektoren  $\mathfrak{A}'_h \cdot e^{i\omega t_g}$  und  $\mathfrak{A}''_h \cdot e^{i\omega t_g}$  rotieren dann in der komplexen Ebene mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega = 2\pi\nu$ , wodurch eine harmonische Abhängigkeit der Größen  $\operatorname{tg} \alpha$  und  $y_a$  von der Eintrittszeit  $t_g$  ausgedrückt wird.

Die Ablenkung  $\operatorname{tg} \beta$ , die ein Teilchen beim Durchfliegen eines Paares gleicher Kondensatoren erleidet, erhält man durch folgende Überlegung.

Liegt der Beginn des Feldes nicht bei  $x = g$ , sondern bei  $x = g + a$ , so werden die Teilchen des Strahles nicht zur Zeit  $t$ , sondern um  $\Delta t = \frac{a}{\dot{x}}$  später ins Feld kommen, und die die Bewegung beschreibenden Vektoren werden dadurch um  $\omega \Delta t = \omega \cdot \frac{a}{\dot{x}} = 2\pi \cdot \frac{a}{l}$  im positiven Sinne verdreht. Es wird also

$$\operatorname{tg} \beta = C \cdot \frac{\varepsilon \cdot U}{\mu \cdot k \cdot v^2} \cdot \mathfrak{B}' \cdot e^{i\omega t_g}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}' &= \mathfrak{A}'_h + e^{i2\pi \frac{a}{l}} \mathfrak{A}'_h \\ &= \mathfrak{A}'_h \left( 1 + e^{i2\pi \frac{a}{l}} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

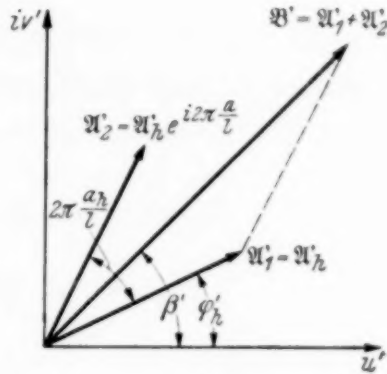


Fig. 3. Ablenkung in einem Kondensatorpaar, zusammengesetzt aus den Ablenkungen in den einzelnen Feldern.

Wir sehen sofort (siehe Fig. 3), ohne noch über die Ablenkung  $\mathfrak{A}'_h$  in einem Kondensator allein Näheres wissen zu müssen, daß  $\mathfrak{B}'$  gleich Null wird, wenn die gleichlangen Vektoren  $\mathfrak{A}'_h$  und  $\mathfrak{A}'_h \cdot e^{i2\pi \frac{a}{l}}$  einen Winkel von  $180^\circ$  miteinander einschließen, wenn also  $2\pi \frac{a}{l} = \pi \cdot n' \ (n' = 1, 3, 5 \dots)$  ist.

Daraus folgt aber schon das von Smythe erhaltene Ergebnis: Aus einem Paar gleicher Wechselfelder, die im Abstand  $a$  hintereinander folgen [oder einem Wechselfeld, das der Bedingung  $f(x) = f(x - a)$  genügt], tritt ein Teilchen unabhängig von der Phase, mit der es ins Feld kommt, unabgelenkt aus, wenn seine Geschwindigkeit  $\dot{x}$  die Bedingungen

$$l = \dot{x} \cdot \tau = \frac{2a}{n'}$$

erfüllt. Außerdem ist leicht zu ersehen, daß  $\mathfrak{A}'_h = 0$  und damit  $\mathfrak{B}' = 0$  wird [siehe Gleichung (7)], wenn  $l = \dot{x} \cdot \tau = \frac{a_h}{n''} \ (n'' = 1, 2, 3 \dots)$  ist. Wir

können daher unsere Aussage schärfer fassen und angeben: „Ein Teilchen wird dann und nur dann das Wechselfeld eines Paares gleicher Kondensatoren unabhängig von der Phase mit der es ins Feld kommt, unabgelenkt passieren, wenn mindestens eine der nachstehenden Bedingungen erfüllt ist:

$$l = \dot{x} \cdot \tau = \frac{2a}{n'} \quad (n' = 1, 3, 5, \dots), \quad (10a)$$

$$l = \dot{x} \cdot \tau = \frac{a_h}{n''} \quad (n'' = 1, 2, 3, \dots). \quad (10b)$$

Die  $y$ -Komponente des Teilchens beim Austritt aus dem Felderpaar kann dargestellt werden durch:

$$y_2 = C \cdot \frac{\varepsilon \cdot U}{\mu \cdot k \cdot v^2} \cdot \mathfrak{B}'' \cdot e^{i\omega t g}. \quad (11)$$

$\mathfrak{B}''$  setzt sich aus der durch den schiefen Austritt aus dem ersten Feld verursachten Veränderung von  $y$ , der durch  $\mathfrak{U}'_h \cdot a$  Rechnung getragen wird, und den im ersten und im zweiten Feld erlittenen Änderungen der  $y$ -Komponente, die durch  $\mathfrak{U}''_h$  und  $\mathfrak{U}''_h e^{i\omega \frac{a}{x}}$  beschrieben werden, zusammen:

$$\mathfrak{B}'' = \mathfrak{U}'_h \cdot a + \mathfrak{U}''_h \cdot \left(1 + e^{i2\pi \frac{a}{l}}\right). \quad (12)$$

Das gesamte Filter besteht aus zwei Paaren von Kondensatoren. Liegt der Beginn des ersten Kondensatorpaares bei  $x = g_h$ , so wird das Feld

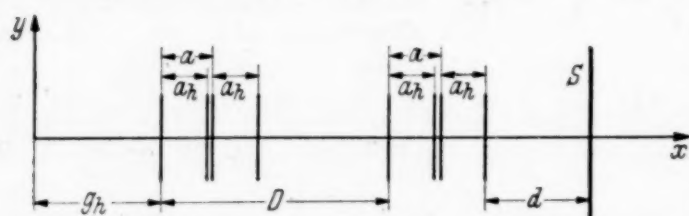


Fig. 4. Lage der Felder des Geschwindigkeitsfilters im verwendeten Koordinatensystem.

des zweiten Kondensatorpaares bei  $x = g_h + l$  beginnen (siehe Fig. 4). Die Stelle, an der ein Strahl geladener Teilchen der Geschwindigkeit  $\dot{x}$ , der das Filter passiert

hat, einen Schirm  $S$  trifft, wird dann mit der Frequenz  $\nu$  auf und ab schwingen und seine  $y$ -Koordinate ist gegeben durch:

$$y_s = C \cdot \frac{\varepsilon \cdot U}{\mu \cdot k \cdot v^2} \cdot \mathfrak{R}'' \cdot e^{i\omega t g}. \quad (13)$$

In ähnlicher Weise wie oben bei  $\mathfrak{B}''$  kann auch hier  $\mathfrak{R}''$  durch Zusammensetzung der einzelnen Ablenkungen gefunden werden. Die Rechnung ergibt:

$$\mathfrak{R}'' = \mathfrak{B}' \cdot D + \mathfrak{B}' \cdot d \cdot \left(1 + e^{i2\pi \frac{D}{l}}\right) + \mathfrak{B}'' \cdot \left(1 + e^{i2\pi \frac{D}{l}}\right). \quad (14)$$

Man kann zeigen, daß  $\mathfrak{R}''$  dann und nur dann Null wird, wenn  $\mathfrak{B}' = 0$  und gleichzeitig  $e^{i2\pi \frac{D}{l}} = -1$  wird. Daraus folgt: „Ein Strahl geladener Teilchen der Geschwindigkeit  $\dot{x}$ , der das Filter durchfliegt, führt dann und nur dann nach dem Filter keine Schwingung aus, wenn  $\dot{x}$  mindestens eine der Gleichungen (10 a) oder (10 b) erfüllt (dann ist  $\mathfrak{B}' = 0$ ), und die Distanz  $D$  der Kondensatorpaare der Beziehung

$$D = s \cdot \frac{l}{2} \quad (s = 1, 3, 5, \dots) \quad (15)$$

genügt. (Dann ist  $e^{i2\pi \frac{D}{l}} = -1$ ).“



Befindet sich dort, wo die  $x$ -Achse den Schirm  $S$  trifft (siehe Fig. 4), ein enger Schlitz und dahinter der Auffänger eines Elektrometers, so werden Teilchen einer Geschwindigkeit  $\dot{x}$  in um so größerer Intensität auf den Auffänger gelangen, je kleiner die Amplitude  $|\Re''|$  der Schwingung ist, die der Strahl bei  $S$  ausführt. Nur wenn die Bedingungen (10) und (15) erfüllt sind, wird der Strahl ungeschwächt durch den Schlitz gehen und  $I$  einen Höchstwert annehmen. Wir nennen ein solches Maximum von  $I$  ein Hauptmaximum  $H$ . Es werden aber auch Intensitätsmaxima auftreten, wenn  $|\Re''|$  nicht Null wird, sondern bloß einen Minimalwert annimmt. Solche Maxima wollen wir Nebenmaxima  $N$  nennen. Eine rohe Diskussion der Formel (14) gibt uns über das Auftreten solcher Maxima einen Überblick. Danach wird  $|\Re''|$  dann besonders klein,

wenn  $\mathfrak{B}' = 0$  oder  $e^{i2\pi \frac{D}{l}} = -1$  wird.

Ist  $\mathfrak{B}' = 0$ , so verschwinden der erste und der zweite Term in (14), ist

$e^{i2\pi \frac{D}{l}} = -1$ , so verschwinden der zweite und der dritte Term.  $\mathfrak{B}'$  wird genau dann Null, wenn (10 a) oder (10 b)

erfüllt ist. Bei  $l = \frac{2a}{n'}$  und  $l = \frac{a_h}{n''}$

werden daher, gleichgültig wie  $D$  eingestellt ist, Intensitätsmaxima liegen, die wir Nebenmaxima der  $a$ -Serie ( $N_a$ ) nennen wollen. Die Bedingung

$e^{i2\pi \frac{D}{l}} = -1$  ist dann erfüllt, wenn  $l = \frac{2D}{s}$  ( $s = 1, 3, 5 \dots$ ) ist. Auch bei

diesen Geschwindigkeiten werden Intensitätsmaxima liegen, die wir, da ihre Lage nur von  $D$  abhängt, Nebenmaxima der  $D$ -Serie ( $N_D$ ) nennen. Nur wenn  $D$  so eingestellt wird, daß ein Nebenmaximum der  $D$ -Serie mit einem Nebenmaximum der  $a$ -Serie zusammenfällt, sind die Bedingungen (10) und (15) erfüllt und es entsteht ein Hauptmaximum.

Es wäre  $D$  so eingestellt, daß das Nebenmaximum  $N_D$  bei  $l = \frac{2D}{s}$  in

Fig. 5 links von  $N_a$  zu liegen kommt. Vergrößern wir dann  $D$ , so wird  $N_D$  wandern, und bei Annäherung an  $N_a$  an Intensität gewinnen, bis ein Haupt-

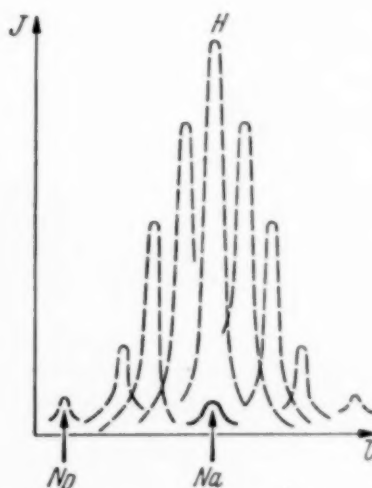


Fig. 5. Verhalten eines Nebenmaximums der  $D$ -Serie  $N_D$  bei einer  $D$ -Verstellung (Vergrößerung von  $D$ ).  $N_D$  wandert zu höheren  $l$ -Werten. Je näher  $N_D$  an das Nebenmaximum der  $a$ -Serie  $N_a$  herankommt, desto größer wird seine Intensität. Fallen  $N_a$  und  $N_D$  zusammen, so entsteht ein Hauptmaximum  $H$ .

maximum  $H$  entsteht. Bei weiterer  $D$ -Verstellung entfernt sich  $N_D$  wieder von  $N_a$ , verliert an Intensität und wird in der Regel schon unbeobachtbar klein geworden sein, bevor das nächste Nebenmaximum der  $D$ -Serie mit  $l = \frac{2D}{s+2}$  in den Bereich von  $N_a$  gelangt.

Um diese rohen Überlegungen näher zu prüfen, wurde  $|\mathfrak{R}''|$  als Funktion von  $l$  bei verschiedenen  $D$ -Werten numerisch berechnet. Diese Rechnungen

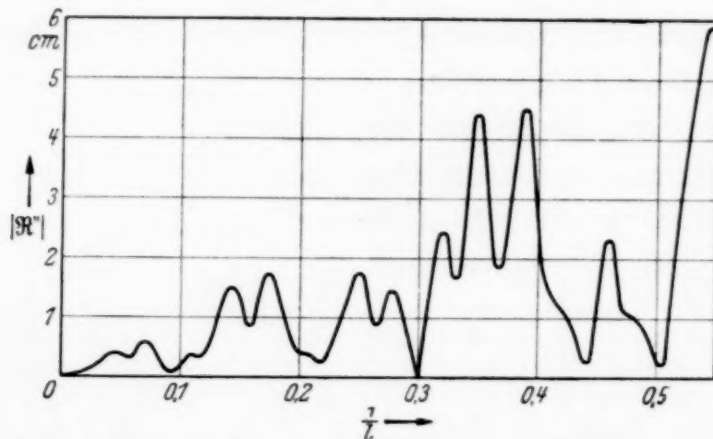


Fig. 6. Amplitude  $|\mathfrak{R}''|$  der Schwingung, die ein Strahl geladener Teilchen nach dem Geschwindigkeitsfilter ausführt, als Funktion der Geschwindigkeit  $\dot{x}$  der Teilchen. (Genauer von  $1/l$ , doch  $l = \dot{x} \cdot \tau$ ). Man erkennt, daß außer bei der Geschwindigkeit, die aus der Smytheschen Theorie folgt ( $1/l = 0,3$ ), noch andere Geschwindigkeiten existieren, für die  $|\mathfrak{R}''|$  einen Minimalwert annimmt. Solche Geschwindigkeiten gehen noch in merklicher Intensität durchs Filter.

bestätigen die Zulässigkeit des entworfenen groben Bildes. In Fig. 6 ist  $|\mathfrak{R}''|$  als Funktion von  $\frac{a}{l}$  dargestellt für den Fall  $D = s \cdot \frac{l_0}{2}$ , wobei  $s = 11$  und  $l_0 = \frac{2a}{3}$  gesetzt wurde. Die Rechnungen wurden für die Apparatur in Wien durchgeführt.

4. Erklärung der „Geister“. In der schon erwähnten Arbeit wurde von Smythe und Mattauch das Verhalten der Geister folgendermaßen beschrieben: „... für  $n' = 3$  erschienen außer dem erwarteten Maximum bei  $x$  „Geister“, die ebenfalls von Sauerstoffmolekülen verursacht wurden und in Fig. 7 a und b mit I, II, III und IV bezeichnet worden sind. Bei einer  $D$ -Verstellung veränderte sich die Lage dieser Geister kontinuierlich von der in Fig. 7 a gezeichneten Anfangslage zu der in Fig. 7 b gezeichneten Endlage. Bei  $n' = 1$  wurden keine Geister gefunden, für  $n' = 5$  wurden sie ärger.“ Was Maxima bedeuten, deren Lage mit einer  $D$ -Verstellung wandert, ist nach dem vorhin Gesagten klar. Es müssen Nebenmaxima der  $D$ -Serie sein. In Fig. 6 ist die Massenskala aufgetragen. Da nach (1) die Masse  $M$  pro-

portional der Ablenkspannung  $X$  am radialen Feld, und  $X$  proportional der Voltgeschwindigkeit  $V$  der Teilchen ist, können die Zahlen 32, 34, 36 ... auch aufgefaßt werden als Maßzahlen für die Voltgeschwindigkeit, wenn die Spannungseinheit passend gewählt wird. Da ferner am Zustandekommen

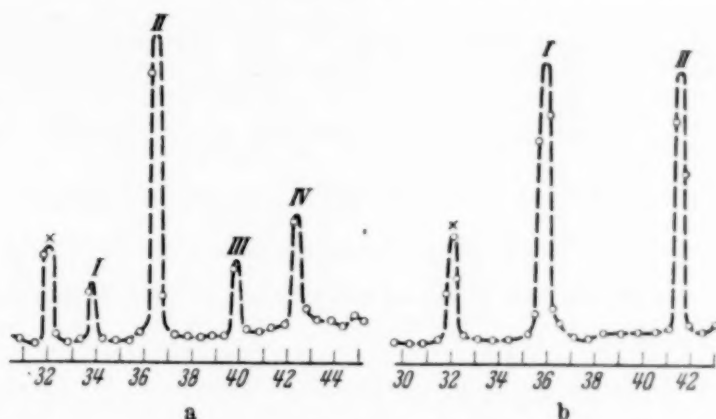


Fig. 7. „Geister“, wie sie von Smythe und Mattauch beobachtet wurden. Bei Vergrößerung von  $D$  wandern die Geister von der in a gezeichneten Anfangslage zu der in b gezeichneten Endlage. (Der Arbeit von Smythe und Mattauch entnommen.)

der gezeichneten Maxima nur Teilchen einer Masse beteiligt sind, bestehen zwischen Voltgeschwindigkeit  $V$  und der Geschwindigkeit  $\dot{x}$  (bzw.  $l = \dot{x} \cdot \tau$ ) die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} V &= c_1 \cdot l^2, \\ l &= c_2 \cdot \sqrt{V}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Das mit  $x$  bezeichnete Maximum, das bei  $V_0 = 32$  liegt, wurde nach der Smytheschen Theorie für  $n' = 3$  erwartet. Es wird daher bei  $l_0 = \frac{2a}{3}$  liegen. Bezeichnen wir mit den Indizes I, II, III und IV die zu den entsprechenden Maximis gehörigen  $l$ - bzw.  $V$ -Werte, so besteht nach (16) die Beziehung:

$$l = l_0 \cdot \sqrt{\frac{V}{V_0}}, \quad (17)$$

wobei für  $l$  und  $V$  je nach dem betreffenden Maximum  $l_I, V_I; l_{II}, V_{II} \dots$  einzusetzen ist.

Es fällt nun auf, daß das Maximum I bei der  $D$ -Verstellung außer einer Verschiebung von  $V = 34$  nach  $V = 36$  stark an Intensität gewinnt, während das Maximum II gleichzeitig neben einer Verschiebung von  $V = 36$  nach  $V = 41,5$  an Intensität einbüßt. Es scheint also bei  $V \approx 36$  ein Nebenmaximum der  $a$ -Serie zu liegen, das den Intensitätszuwachs an dieser Stelle verursacht. Es dürfte sich um das Nebenmaximum ( $n'' = 1$ ) handeln, dem der  $l$ -Wert  $l = a_h$  zukommt. Wir können nun mit Hilfe von (17) aus dem

Verhalten der Geister die Konstante  $a_h$  der Apparatur in Pasadena ermitteln und erhalten dafür

$$a_h \approx l_0 \cdot \sqrt{\frac{36}{V_0}} = \frac{2a}{3} \cdot \sqrt{\frac{36}{32}} = 0,71 \cdot a = 3,53 \text{ cm.}$$

Zum Vergleich berechnen wir  $a_h$  nach (2) aus den Abmessungen der verwendeten Kondensatoren und erhalten (Plattenabstand  $2k = 0,60 \text{ cm}$ ,  $d = 0,80 \text{ cm}$ , Länge der Kondensatorplatten  $a_p = 3,40 \text{ cm}$ ; siehe Fig. 2),

$$a_h = a_p - 2\xi + d = 0,77 \cdot a = 3,83 \text{ cm.}$$

Die Abweichung von 8% zwischen theoretisch berechneten und dem aus der Lage der Geister ermittelten Wert ist angesichts des recht groben Verfahrens nicht zu verwundern.

Ungeklärt war noch die Frage, warum mit dem Instrument in Wien keine Geister beobachtet wurden. Nach der oben gegebenen Theorie müssen

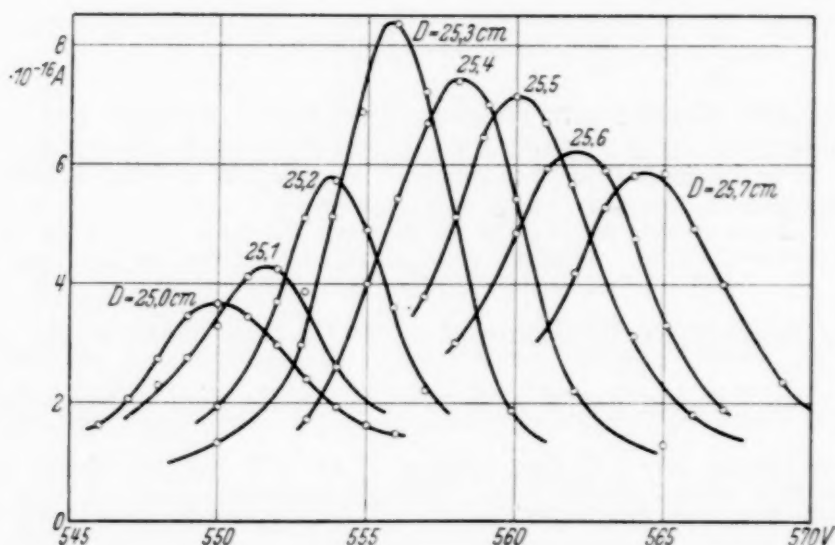


Fig. 8. Maximum, verursacht durch Sauerstoffmoleküle der Geschwindigkeit  $x = a_h/\tau$  bei verschiedenen  $D$ -Einstellungen. Dieses Maximum ist nach der ursprünglichen Theorie nicht erklärbar.

außer den von Smythe geforderten Maximis noch Hauptmaxima existieren, die bei  $l = \frac{a_h}{n''}$  ( $n'' = 1, 2, 3 \dots$ ) liegen, wenn  $D$  richtig gewählt wird.

Da in der Wiener Apparatur nach der Berechnung nach Gleichung (2)  $a_h = 4,67 \text{ cm}$  beträgt, müßte z. B., wenn  $D$  auf  $25,68 \text{ cm}$  eingestellt wird ( $s = 11$ ,  $l = a_h$ ), die Geschwindigkeit  $\dot{x} = \frac{4,67}{\tau} \text{ cm/sec}$  durchs Filter

gehen. Benutzt man Sauerstoffkanalstrahlen, so müßte bei Verwendung des zweiten Obertones des Oszillators [siehe Gleichung (1),  $f = 2$ ,  $\text{Const} = 0,227$ ],



bei einer Spannung von  $X = 563,3$  Volt am radialen Feld, ein Massenmaximum von  $O_2$  beobachtet werden. In der Tat wurde auf Grund dieser Vorhersage bei  $X = 564,5$  Volt ein solches Maximum gefunden<sup>1)</sup>, das durch die ursprüngliche Smythesche Theorie nicht erklärt werden konnte. Eine genauere Untersuchung zeigte (siehe Fig. 8), daß  $D$  nicht bei 25,68 cm, sondern bei 25,3 cm richtig eingestellt ist, und daher die Konstante  $a_h$  nicht 4,67 cm, wie aus Formel (2) berechnet, sondern 4,60 cm beträgt. Der rein theoretisch aus den Abmessungen der Apparatur berechnete Wert von  $a_h$  stimmt also mit dem experimentell ermittelten Wert auf 1,5% überein.

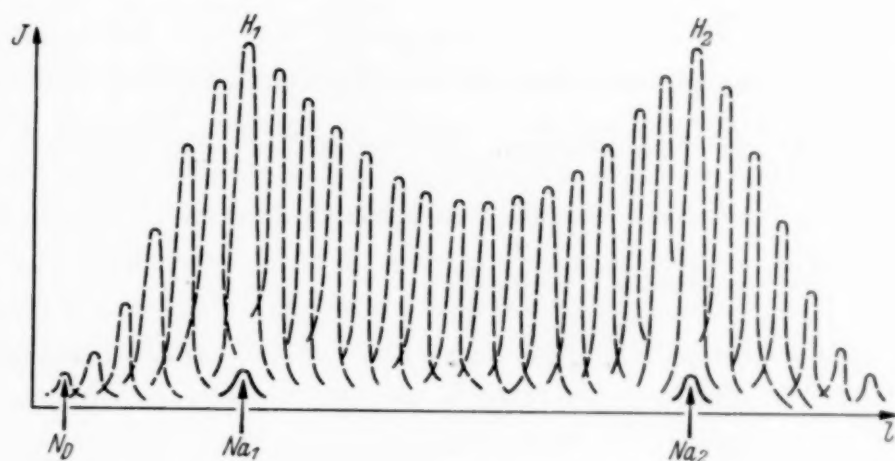


Fig. 9. Verhalten eines Nebenmaximums der  $D$ -Serie  $N_D$  bei einer  $D$ -Verstellung, wenn zwei Maxima der  $a$ -Serie  $N_{a_1}$  und  $N_{a_2}$  nahe aneinanderfallen.  $N_D$  tritt in einem großen Bereich mit starker Intensität auf. (Schematische Skizze.)

Daß bei der Apparatur in Wien Geister erst beobachtet werden, wenn  $D$  eigens dafür eingestellt wird, während sie in Pasadena schon für jeden  $D$ -Wert störend aufgetreten sind, liegt daran, daß der Abstand  $d$  zwischen den geerdeten Blenden  $B$  und den Kondensatorplatten (siehe Fig. 2) viel kleiner gewählt wurde (0,12 cm gegenüber 0,80 cm). Dadurch wird die Konstante  $a_h$  bei der Wiener Anordnung viel größer als bei der in Pasadena, wo durch die unglückliche Wahl von  $d$ ,  $a_h$  nahe dem Wert  $\frac{2a}{3}$  zu liegen kam und dadurch Nebenmaxima der  $a$ -Serie eng nebeneinander gefallen sind. Im behandelten Beispiel waren es die beiden Nebenmaxima bei  $l = \frac{2a}{3}$  und  $l = a_h$ . Betrachten wir nun das Verhalten eines Nebenmaximums der  $D$ -Serie bei einer  $D$ -Verstellung in einem solchen Fall an

<sup>1)</sup> Diese Messungen sind von dem einen von uns (Hintenberger) gemeinsam mit H. Höfer durchgeführt worden.

Hand von Fig. 9, so wird das bei  $l = \frac{2D}{s}$  liegende Nebenmaximum  $N_D$  bei Annäherung an das Nebenmaximum  $N_{a_1}$  rasch an Intensität gewinnen. Bei Entfernung von  $N_{a_1}$  wird es aber nur wenig an Intensität einbüßen, da es sich bereits dem zweiten Nebenmaximum der  $a$ -Serie  $N_{a_2}$  nähert. Bei weiterer  $D$ -Verstellung wird es sogar wieder an Intensität zunehmen, und erst wenn es über  $N_{a_2}$  hinausgewandert ist, wird es seine hohe Intensität wieder verlieren und im Untergrund verschwinden. Inzwischen wird aber schon das nächste Maximum der  $D$ -Serie bei  $l = \frac{2D}{s+2}$  in den Bereich von  $N_{a_1}$  gekommen sein.

Durch günstige Dimensionierung der Filterkondensatoren kann man es erreichen, daß die Nebenmaxima der Serie  $l = \frac{a_h}{n''}$  gut zwischen die Nebenmaxima der Serie  $l = \frac{2a}{n'}$  zu liegen kommen. Dadurch werden Störungen durch „Geister“ vermieden.

Die  
Ph  
aus  
die  
I

die  
auf  
zu  
Ph  
we  
For  
zu  
tat  
Nu  
daß  
vor  
der  
abh  
Ab  
Sin  
deh  
exis  
We  
sag  
net  
des  
letz  
zuri  
Ele

162,  
der  
Gra

## Die Gravitationsenergie des Photons.

Von Arthur March in Innsbruck.

(Eingegangen am 10. Mai 1937.)

Die Anwendung der statistischen Metrik ergibt für die Gravitationsenergie des Photons einen endlichen Wert, der für  $\nu = 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  ungefähr 1% von  $h\nu$  ausmacht. Dem Ergebnis kommt deshalb eine prinzipielle Bedeutung zu, weil die bisher als klassischer Elektronenradius gedeutete Konstante  $\gamma$  hier in die Lösung eines Problems eingeht, das mit dem Elektron nichts zu tun hat.

Bekanntlich hat eine Untersuchung von Rosenfeld<sup>1)</sup> ergeben, daß die Anwendung der Quantenmechanik auf das elektromagnetische Feld außer zu einer unendlich großen Energie der Hohlraumstrahlung auch noch zu einer unendlich großen gravitationellen Selbstenergie des einzelnen Photons führt. Daran konnte der Versuch, der Schwierigkeit durch Verwendung eines später von Rosenfeld und Solomon vorgeschlagenen Formalismus, der eine endliche Nullpunktsenergie der Strahlung ergibt, zu entgehen<sup>2)</sup>, nichts ändern, ein Beweis, daß die Unendlichkeit der Gravitationsenergie in keinem direkten Zusammenhang mit der unendlichen Nullpunktsenergie stand, sondern allein durch den Umstand bedingt war, daß in die Strahlung unendlich kurze Wellenlängen eingingen. Es ist danach von vornherein klar, daß in der vom Verfasser entwickelten Theorie, nach der in jedem Koordinatensystem  $K$  das Spektrum der Strahlung bei  $\lambda = \gamma$  abbricht, die Gravitationsenergie des Photons endlich bleiben muß. Das Abbrechen des Spektrums bedeutet, daß sich den Lichtquanten in gewissem Sinne ein endlich großer Radius zuschreiben läßt, insofern für die Ausdehnung der aus Lichtwellen herstellbaren Wellenpakete eine untere Grenze  $\gamma$  existiert. Das steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der durch die Weltgeometrie bedingten Unsicherheit  $\gamma$  des Elektronenortes, so daß man sagen kann, daß die Behebung der unendlich großen elektrischen und magnetischen Eigenenergie des Elektrons zugleich auch der Gravitationsenergie des Photons einen endlichen Wert sichert. Beide Schwierigkeiten gehen so letzten Endes auf eine und dieselbe Quelle, nämlich auf eine Punktsingularität zurück, die allerdings beim Photon nicht so augenfällig hervortritt wie beim Elektron.

<sup>1)</sup> L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. **65**, 589, 1930. — <sup>2)</sup> J. Solomon, ebenda **71**, 162, 1931. — <sup>3)</sup> Die — von der Theorie zugelassenen — Wellen  $\lambda < \gamma$  können mit der in  $K$  ruhenden Materie nicht in Wechselwirkung treten und sind daher auf die Gravitationspotentiale  $g_{ik}$  ohne Einfluß. Vgl. dazu die Schlußbemerkungen.

Es ist prinzipiell bedeutungsvoll, daß die bisher als klassischer Elektronenradius gedeutete Konstante  $\gamma$  hier in die Lösung eines Problems eingeht, das mit dem Elektron gar nichts zu schaffen hat, sondern lediglich von materiefreier Strahlung handelt. Es entspricht das unserer Grundauffassung, daß  $\gamma$  nicht als eine für das Elektron charakteristische Konstante, sondern als eine Größe zu betrachten sei, die aus der Weltgeometrie hervorgeht, in der sie die metrische Struktur des Raum-Zeitkontinuums festlegt. Wären die Gravitationswirkungen des Lichtes dem Experiment zugänglich, so wäre damit die Möglichkeit einer direkten Prüfung der Theorie gegeben.

Zur Behandlung des Problems gehen wir von den Gravitationsgleichungen aus, die für den Fall eines unendlich schwachen, die  $g_{ik}$  erzeugenden Energiefeldes gelten. Die  $g_{ik}$  unterscheiden sich dann von konstanten Werten  $\dot{g}_{ik}$  nur um unendlich kleine Beträge, die wir  $\varepsilon \cdot \gamma_{ik}$  schreiben unter  $\varepsilon$  die Wurzel aus der Einsteinschen Gravitationskonstante  $8\pi f/c^4$  verstanden. Legen wir das Koordinatensystem durch die Forderung fest:

$$\frac{\partial \gamma'_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (\gamma'_{ik} = \gamma_{ik} - \frac{1}{2} \gamma_{rr} \delta_{ik}),$$

so bestimmen sich die  $\gamma_{ik}$  aus den Komponenten  $S_{ik} = F_{ir} F_{kr} - \frac{1}{2} \delta_{ik} F_{rs} F_{rs}$  des Energie-Impulstensors nach den Gleichungen ( $x_0 = ict$ ):

$$\sum_{r=0}^3 \frac{\partial^2 \gamma_{ik}}{\partial x_r^2} = -2 \varepsilon S_{ik}, \quad (1)$$

die sich zusammen mit den Maxwell'schen Feldgleichungen<sup>1)</sup> aus der Lagrange-Funktion gewinnen lassen:

$$L = -\frac{1}{4} F_{rs} F_{rs} - \frac{1}{8} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_r} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_r} + \frac{\varepsilon}{2} \gamma_{ik} S_{ik}. \quad (2)$$

Zur Quantisierung des Problems bilden wir die zu den  $\gamma_{ik}$  konjugierten Impulse

$$p_{ik} = \frac{1}{ic} \frac{\partial L}{\partial \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_0}} = -\frac{1}{2ic} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_0}$$

und fordern für die Operatoren  $\gamma_{ik}$  und  $p_{ik}$  die Vertauschungsrelationen:

$$\left. \begin{aligned} [p_{ik}(x), \gamma_{i'k'}(x')] &= \frac{\hbar}{i} \delta_{ii'} \delta_{kk'} \delta(x - x'), \\ [p_{ik}(x), p_{i'k'}(x')] &= 0, \quad [\gamma_{ik}(x), \gamma_{i'k'}(x')] = 0, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Sie ergeben sich aus (2) in einer durch die  $\lambda_{ik}$  etwas modifizierten Form.



die den auf das elektromagnetische Feld bezüglichen Relationen hinzuzufügen sind. Für die Hamilton-Funktion  $H$  des gesamten Feldes entsteht aus (2):

$$H = \int d v \frac{1}{2} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) + \int d v \left\{ c^2 p_{ik} p_{ik} + \frac{1}{8} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_r} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_r} - \frac{\varepsilon}{2} \gamma_{ik} S_{ik} \right\}. \quad (4)$$

Aus  $H$  folgt für die zeitlichen Änderungen von  $\gamma_{ik}$  und  $p_{ik}$ :

$$\dot{\gamma}_{ik} = \frac{i}{\hbar} [H, \gamma_{ik}] = 2 c^2 p_{ik}, \quad \dot{p}_{ik} = \frac{i}{\hbar} [H, p_{ik}] = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^3 \frac{\delta^2 \gamma_{ik}}{\partial x_r^2} + \varepsilon S_{ik}, \quad (5)$$

woraus sich wieder die, jetzt aber als Operatorgleichungen aufgefaßten, Beziehungen (1) ergeben.

Zur Integration von (1) zerlegen wir  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  nach fortschreitenden Transversalwellen (longitudinale können im materiefreien Raume nicht entstehen), wobei wir dem Feld eine Zyklizitätsbedingung von der Periode  $L$  auferlegen und  $L$  zum Schluß unendlich werden lassen. Bezeichnen wir den Ausbreitungsvektor der einzelnen Wellen mit  $2\pi \mathfrak{k}_r/L$  (es gehören zu jedem  $\mathfrak{k}_r$  zwei zueinander senkrecht polarisierte Wellen, die wir durch die Indizes  $\lambda = 1, 2$  voneinander unterscheiden), so wird:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{c\hbar}{2}} \frac{1}{L^3} \sum_{\mathfrak{k}\lambda} \sqrt{\frac{k}{L}} \mathbf{e}_{\mathfrak{k}\lambda} \left( A_{\mathfrak{k}\lambda} e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k} \mathbf{r}}{L}} - A_{\mathfrak{k}\lambda}^* e^{-\frac{2\pi i \mathfrak{k} \mathbf{r}}{L}} \right), \\ \mathfrak{H} &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{c\hbar}{2}} \frac{1}{L^3} \sum_{\mathfrak{k}\lambda} \sqrt{\frac{k}{L}} \mathbf{h}_{\mathfrak{k}\lambda} \left( A_{\mathfrak{k}\lambda} e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k} \mathbf{r}}{L}} - A_{\mathfrak{k}\lambda}^* e^{-\frac{2\pi i \mathfrak{k} \mathbf{r}}{L}} \right), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

wobei  $\mathbf{e}_{\mathfrak{k}\lambda}$  und  $\mathbf{h}_{\mathfrak{k}\lambda}$  zwei aufeinander sowie auf  $\mathfrak{k}$  senkrechte Einheitsvektoren bedeuten.  $A_{\mathfrak{k}\lambda}$  und  $A_{\mathfrak{k}\lambda}^*$  sind hermitesch konjugierte Operatoren, die den Amplituden der einzelnen Wellen entsprechen und sich in bekannter Weise durch die Zahlen  $N_{\mathfrak{k}\lambda}$  der Lichtquanten sowie die zugehörigen Phasenvariablen  $\theta_{\mathfrak{k}\lambda}$  ausdrücken lassen:

$$A_{\mathfrak{k}\lambda} = e^{-\frac{i}{\hbar} \theta_{\mathfrak{k}\lambda}} N_{\mathfrak{k}\lambda}, \quad A_{\mathfrak{k}\lambda}^* = N_{\mathfrak{k}\lambda} e^{\frac{i}{\hbar} \theta_{\mathfrak{k}\lambda}}. \quad (7)$$

Mit den so erklärten Ausdrücken (6) sind nun die Tensorkomponenten  $S_{ik}$  zu bilden und in (1) einzuführen. Die Integration der Gleichungen liefert dann die durch das Feld erzeugten Gravitationspotentiale  $g_{ik}$ , mit denen nach (4) die Gravitationsenergie

$$H_g = \int d v \left( c^2 p_{ik} p_{ik} + \frac{1}{8} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_r} \frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x_r} \right)$$

zu bestimmen ist. Die von Rosenfeld durchgeführte, etwas mühsame Rechnung ergibt:

$$H_g = \frac{\varepsilon^2 c^2 h^2}{16 \pi^2} \left\{ \frac{1}{4 L^3} \sum_{rs} \left( \frac{\mathfrak{f}_r \mathfrak{f}_s}{k_r k_s} + 1 \right) + \sum_r \frac{1}{L^3} + \frac{1}{4 L^3} \sum_{rs} \frac{k_r^2 + k_s^2}{k_r k_s} (2 N_r + 1) (2 N_s + 1) \right\}, \quad (8)$$

wobei zur Abkürzung jeder der genauer durch  $\mathfrak{f}_r$  und  $\lambda$  zu kennzeichnenden Zustände einfach durch den Buchstaben  $r$  oder  $s$  bezeichnet ist. Die einzelnen in der Klammer auftretenden Terme lassen sich für  $\lim L = \infty$  leicht berechnen. Die Summen gehen dann in Integrale über und es wird z. B.:

$$\sum_r \frac{1}{L^3} = \frac{1}{L^3} \iiint dk_1 \cdot dk_2 \cdot dk_3,$$

wobei über alle zulässigen  $\mathfrak{f}$  zu integrieren ist. Da  $k/L$  die reziproke Wellenlänge bedeutet, so erstreckt sich die Integration über eine Kugel vom Radius  $L/\gamma$  und ergibt daher  $\frac{4\pi}{3} \frac{L^3}{\gamma^3}$ . Durch entsprechende Ausführung der übrigen in (8) auftretenden Summen erhalten wir so für  $H_g$ :

$$H_g = \frac{\varepsilon^2 c^2 h^2}{16 \pi^2} \left\{ \frac{L^3}{4} \left( \frac{4\pi}{3} \right) \frac{1}{\gamma^6} + L^3 4\pi^2 \frac{1}{\gamma^6} + \frac{1}{L^3} \sum_{rs} \frac{k_r^2 + k_s^2}{k_r k_s} N_r \cdot N_s + 2\pi \sum_r \left( \frac{c}{2 \nu_r \gamma^4} + \frac{\nu_r}{c \gamma^2} \right) N_r \right\}. \quad (9)$$

Die beiden ersten Summanden kommen durch die Gravitation der Nullpunktsenergie zustande und ergeben einen Betrag, der rund  $10^{18}$  mal kleiner ist als  $\frac{1}{2} \sum h \nu$ , während er in der früheren Theorie nicht nur an sich, sondern auch im Verhältnis zur Nullpunktsenergie (das Verhältnis ist von der Größenordnung  $\frac{\varepsilon^2 c h}{2\pi \gamma^2}$ ) unendlich groß war. Die beiden anderen Terme sind durch die Gravitation der Lichtquanten bedingt und entsprechen einer Energie des einzelnen Quants im Betrage von

$$\frac{\varepsilon^2 c^2 h^2}{8 \pi} \left( \frac{c}{2 \nu_r \gamma^4} + \frac{\nu_r}{c \gamma^2} \right).$$

Für  $\nu = 10^{15} \text{ sec}^{-1}$  ist das rund 1% von  $h\nu$ .

Gegen die voranstehende Theorie läßt sich ein naheliegender Einwand erheben, dessen Widerlegung wichtig ist, weil sie auf das engste mit einer grundsätzlichen Auffassung der Lichtemission zusammenhängt. Man

könnte nämlich denken, daß es unstatthaft sei, die Gravitationswirkungen der Wellen mit  $\lambda < \gamma$  gleich Null zu setzen, weil ja *bewegte* Materie nach der Theorie auf diese Wellen reagiert. Denken wir uns also in unserem Hohlraum ein sich selbst überlassenes Atom, das sich mit beliebiger Geschwindigkeit bewegt, so muß die Bahn dieses Atoms auch von der Gravitation der Wellen  $\lambda < \gamma$  abhängen, so daß es prinzipiell verfehlt erscheint, lediglich die Wellenlängen oberhalb  $\gamma$  in die Gravitation einzubeziehen.

Darauf ist zu erwidern, daß in einem durch Wände abgeschlossenen Hohlraum auch bewegte Atome auf Wellenlängen unterhalb  $\gamma$  nicht reagieren. Denn man darf sich die Emission und Absorption des Lichtes in einem Hohlraum nicht primitiv in der Weise vorstellen, daß die Strahlung tatsächlich von den einzelnen Atomen ausginge und von ihnen absorbiert würde. Eine solche Zuordnung der Strahlung zu den einzelnen Atomen läßt sich nicht vornehmen und würde nicht im Sinne des mathematischen Formalismus sein, der die Wechselwirkung von Strahlung und Materie beschreibt. Für die Entstehung und Absorption der Strahlung ist vielmehr stets das *gesamte* System maßgebend, zu dem die Atome zusammengeschlossen sind und das in unserem Falle durch den abgeschlossenen Hohlraum gegeben ist. In diesem Gesamtsystem können Wellenlängen unterhalb  $\gamma$  auch mit beliebig rasch bewegten Atomen nicht reagieren und vermögen daher auch nicht durch Vermittlung des Gravitationsfeldes auf sie einzuwirken.

---

## Der Einfluß von Natriumionen auf die Amalgamierbarkeit dünner Silberschichten.

Von **Helmut Kehler** in Danzig-Langfuhr

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1937.)

Bei der Beschießung von auf Kollodium aufgedampften Silberschichten mit Natriumionen ergibt sich im allgemeinen eine Passivierung der Schichten gegen Quecksilberdampf, unter gewissen Bedingungen eine Aktivierung. Die Erscheinungen benötigen nur geringere als einatomare Bedeckungen. Auf Glas aufgedampfte Silberschichten zeigen unreproduzierbare Erscheinungen. Es wird eine Deutung der Vorgänge versucht. Als Ionenquelle dient eine neuartige Form der Kunsman-Anode.

### 1. Einleitung und Problemstellung.

Brummack<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß positive Ionen in ähnlicher Weise wie es Carr<sup>2)</sup> für Elektronen und Kollath<sup>3)</sup> für Protonen nachgewiesen hat, die Angreifbarkeit metallischer Flächen durch aggressive Dämpfe (Quecksilber-, Jod- und Salzsäuredämpfe) verändern können. Dabei wirken die positiven Ionen im allgemeinen passivierend auf die Oberflächen.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, die Bedingungen für reproduzierbare Ergebnisse festzulegen und damit einen Beitrag zu dem Problem der Wechselwirkung zwischen Metalloberfläche und Einzelkorpuskel zu liefern. Sie beschränkt sich auf die Änderung des Verhaltens von dünnen, auf eine durchsichtige Unterlage aufgedampften Silberschichten gegen die Einwirkung von Quecksilberdampf bei Beschießung mit Natriumionen<sup>4)</sup>.

Der erste Teil des Berichtes befaßt sich mit der Herstellung und der Untersuchung einer für die vorliegenden Zwecke entwickelten neuen Form der Kunsman-Anode. Es folgt dann eine Beschreibung der benutzten Anordnung und der Ausführung der verschiedenen Versuche und schließlich das Ergebnis und der Versuch einer Deutung.

### 2. Die Ionenquelle.

a) *Prinzip.* Bei Beginn der vorliegenden Untersuchung fehlte eine einfach herzustellende, ergiebige Quelle für positive Alkaliionen. Inzwischen

---

<sup>1)</sup> W. Brummack, ZS. f. Phys. **105**, 468, 1937. — <sup>2)</sup> P. H. Carr, Phys. Rev. **33**, 1068, 1929; Rev. Scient. Instr. (N. S.) **1**, 711, 1930. — <sup>3)</sup> R. Kollath, Ann. d. Phys. **26**, 705, 1936. — <sup>4)</sup> Im folgenden werden der Einfachheit wegen die entsprechenden Ausdrücke der Photographie (Entwicklung, Aufnahme usw.) angewandt werden.



sind mehrere Arbeiten<sup>1)</sup> auf diesem Gebiete erschienen. Die dort entwickelten Anordnungen unterscheiden sich indessen wesentlich von der hier benutzten Ionenquelle.

Die Kunsman-Anode<sup>2)</sup> und die meisten anderen Ionenquellen bestehen aus einer Substanz hoher Elektronenaustrittsarbeit — im allgemeinen den Oxyden von Aluminium, Eisen oder Silicium —, die ein geeignetes Salz der gewünschten Ionenart als Zusatz erhalten und auf einen Träger gesintert oder in einen Ofen gebracht werden. Es wurde nun versucht, als Ofen das Oxyd selbst zu nehmen und mit einem Alkalisalz zu tränken.

Zu Vorversuchen diente Magnesiumoxyd. Ein Magnesiastäbchen wurde in eine 0,02 mm starke Platin-Iridiumfolie gewickelt und diese elektrisch geheizt. Dabei tritt bereits ohne Zusatz eines Salzes eine kräftige Emission auf. Eine Untersuchung mit dem im Abschnitt 3a beschriebenen Massenspektrographen ergab zwei Ionenarten, deren Massenverhältnis etwa 1:1,7 betrug. Es kann sich dabei um  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  aus Verunreinigungen oder um  $\text{Mg}^+$  und  $\text{MgO}^+$  handeln, da Magnesiumoxyd auch bei niedrigen Temperaturen bereits stark verdampft. Zu einer Trennung von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mg}^+$  reichte das Auflösungsvermögen des Massenspektrographen nicht aus.

Wegen dieser Eigenemission der Magnesiastäbchen wurden andere Oxyde untersucht. Zirkonoxhydröhrchen, wie sie Thingwald<sup>3)</sup> benutzt hat, wurden in geschmolzenes Kaliumnitrat, Natriumnitrat oder Lithiumchlorid getaucht und von dem überflüssigen Salz befreit. Mittels Wolframdraht von 0,2 mm Dicke von innen her geheizt, ergaben sie eine gute Emission der entsprechenden Alkaliionen. Indessen zersetzen beim Glühen die Alkalisalze das Zirkonoxyd. Versuche mit Aluminiumoxyd führten zu einer brauchbaren Ionenquelle, deren Herstellung und Eigenschaften kurz beschrieben seien.

*b) Aufbau.* Ein poröses Aluminiumoxydröhrchen<sup>4)</sup> von 25 mm Länge, 2 mm Durchmesser und 0,4 mm Wandstärke wird im Hochvakuum auf einer Seite mit einer Eisenschicht bedampft. Dann wird das Röhrchen in der Flamme geglüht. Dadurch sintert die Eisenschicht auf der Aluminiumoxydoberfläche fest. Das Röhrchen erhält einen Mantel aus 0,02 mm starker Platinfolie, die auf der mit Eisen bedampften Seite des Röhrchens einen Schlitz von  $8 \times 1 \text{ mm}^2$  trägt, auf der Rückseite etwas übereinander liegt

<sup>1)</sup> H. Bumann, ZS. f. Phys. **101**, 1, 1936; W. Maurer, ebenda **101**, 323, 1936; J. Koch, ebenda **100**, 669, 1936; H. Lüder, ebenda **97**, 158, 1935; H. Poeverlein, Ann. d. Phys. **27**, 92, 1936 u. a. — <sup>2)</sup> C. H. Kunsman, Science **62**, 269, 1936. — <sup>3)</sup> C. Thingwald, Phys. ZS. **36**, 627, 1935. — <sup>4)</sup> Von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. Main.

und mit Nickeldraht zusammengebunden wird. Der Platinmantel beschränkt die Emission auf eine bestimmte Stelle und dient zusammen mit der Eisenschicht als Äquipotentialfläche für die Beschleunigungsspannung. Die schlechten Strahlungseigenschaften des Platins setzen außerdem die erforderliche Heizleistung für die Ionenquelle wesentlich herab. Dann werden in das Röhrchen einige Stücke eines geeigneten Salzes der gewünschten Ionenart

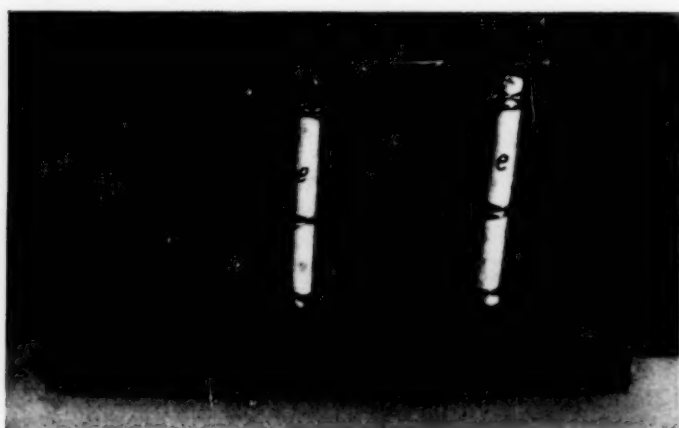


Fig. 1. Die Ionenquelle.

a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen, b) Platinmantel, c) emittierende Stelle, d) Wolframwendel, e) Magnesiaträger.

kleiner, technischer Wolfram-Doppelwendel-Heizkörper<sup>1)</sup> mit Aluminiumoxydüberzug in dem Röhrchen. Damit ist die Ionenquelle fertig zur Verwendung (siehe Fig. 1).

c) *Eigenschaften.* Die Ionenquelle wurde in einer massenspektrographischen Anordnung (siehe Abschnitt 3a) untersucht. Bei  $\text{K}^+$ -Anoden konnten keine Fremdionen, bei  $\text{Na}^+$ -Anoden nur  $\text{K}^+$  als Verunreinigung gefunden werden. Die Emission wurde bei gleichzeitiger Bestimmung der Temperatur gemessen. Dazu wurde eine Ionenquelle mit zwei kurzen Heizkörpern versehen, die in der Mitte einen Raum von 2 mm Länge frei ließen. Die Temperatur dieses Hohlraumes konnte durch ein seitlich eingebohrtes Loch von 0,3 mm Durchmesser mittels eines Mikropyrometers nach v. Wartenberg bestimmt werden. Dabei kann man den Hohlraum in guter Näherung als schwarzen Körper ansehen. Eine Korrektur für den Temperaturabfall quer durch das Röhrchen (von innen nach außen) wurde zu  $7,5^\circ\text{C}/\text{Watt}$  Heizleistung errechnet, wenn man das Wärmeleitvermögen von Aluminiumoxyd bei  $900^\circ\text{C}$  zu etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  annimmt<sup>2)</sup>. Bei einer Heizleistung von etwa 5 Watt und einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  betrug die Emission einer

<sup>1)</sup> Der Osram A.-G. sei für die kostenlose Überlassung verschiedener Heizkörper bestens gedankt. — <sup>2)</sup> Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen 2. Erg.-Band, S. 1265, 1931.

— bei der vorliegenden Untersuchung im allgemeinen Natriumnitrat — gebracht und in der Flamme in die Wand des Röhrchens eingeschmolzen. Zur thermischen und elektrischen Isolierung wird das Röhrchen mit Nickeldraht auf zwei senkrechten Magnesiastäbchen befestigt. Als Heizung dient ein

Natrium-Ionenquelle  $1 \cdot 10^{-4}$  Amp./cm<sup>2</sup> bei 500 Volt Beschleunigungsspannung. Dabei zeigte sich bei längerer Benutzung — etwa 20 Stunden verteilt über mehrere Tage — keine wesentliche Abnahme der Emission. Häufiges Lufteinlassen wirkte auf die Emissionsfähigkeit nicht ein. Die Emission war konstant, nachdem die Anode etwa 10 Minuten ohne Beschleunigungsspannung geheizt worden war.

Eine Bestimmung der Austrittsarbeit konnte nicht vorgenommen werden, da die Emission auch bei einer Beschleunigungsspannung von 2000 Volt noch anstieg und keine Andeutung einer Sättigung zu erreichen war. Diese Erscheinung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Oberfläche nicht nur molekular, sondern auch mikroskopisch außerordentlich rauh ist. Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung läßt das Feld immer weiter in die Vertiefungen der Oberfläche hereingreifen und gibt durch Zerstörung der Raumladung eine wesentliche Vergrößerung der wirksamen Oberfläche.

An Anoden, die nicht die aufgedampfte Eisenschicht trugen, wurde folgendes beobachtet: der Ionenstrom hinter dem Magnetfelde schwankte stark, während der Strom vor dem Magnetfelde konstant blieb. Aus der Art der Schwankungen bei verschiedenen Magnetfeldern wurde gefolgert, daß bei konstanter Emission stoßweise Ionen austraten, die eine geringere Geschwindigkeit hatten als die übrigen. Diese verminderten den Strom hinter dem Magnetfelde, weil dieses sie aussonderte. Wegen des schlechten elektrischen Leitvermögens des Aluminiumoxydes besteht selbst bei diesen schwachen Strömen ein großer Spannungsabfall auf kleinen Strecken. Durch die Aufbringung der Eisenschicht konnten die Schwankungen bei den größten verwendeten Stromstärken —  $10^{-7}$  Amp. nach Durchlaufen des Magnetfeldes — unter 5% gehalten werden. Bei  $3 \cdot 10^{-8}$  Amp. hinter dem Magnetfelde war der Strom praktisch konstant.

Es mag offen bleiben, ob sich durch Verwendung eines anderen Materials an Stelle des Aluminiumoxyds brauchbarere Ionenquellen herstellen lassen. Auch ein einseitig geschlossenes Röhrchen, das auf der Zylinderwand einen Platinmantel ohne Öffnung trägt und am Ende emittiert, könnte für ionenoptische Untersuchungen brauchbar sein, insbesondere, weil es sich leicht mit einem Wehnelt-Zylinder umgeben ließe.

### 3. Die Versuchsanordnung.

a) *Der Massenspektrograph.* Die Ionen wurden in einem Magnetfelde nach Masse und Geschwindigkeit ausgesondert. Um genügend Raum für verschiedene Versuche zu haben, ergab sich als günstigste Lösung eine

Glockenapparat (Schema in Fig. 2). Der Elektromagnet aus Kruppschem Spezialstahl bestand aus dem Joch  $J$ , den Spulenkernen, den Verbindungsstücken  $V$  und den Polschuhen  $P$ . Die Verbindungsstücke waren mit in die Piceindichtung der Kupferplatte  $K$  eingekittet. Auf den Verbindungsstücken und der Kupferplatte saßen die Polschuhe, die einen Querschnitt von  $6 \times 6 \text{ cm}^2$  hatten und einen Luftspalt von 1 cm frei ließen. Auf die

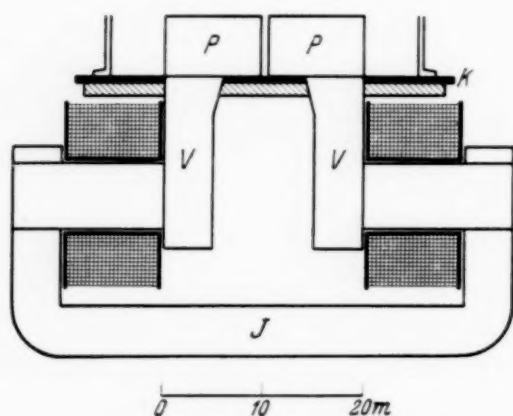


Fig. 2. Schema der Apparatur.

Kupferplatte war eine Glasglocke als Rezipient aufgeschliffen, die mit Fett gedichtet wurde. Durch diese Anordnung wurde zwar das Magnetfeld bei größeren Feldstärken inhomogen: da die Ionen ihre endgültige Beschleunigung indessen erst nach Durchlaufen des Feldes erhielten, genügte bei den für langsame Ionen notwendigen Feldstärken die Homogenität vollkommen.

Die von der Anode  $A$  (siehe Fig. 3, die einen senkrechten Mittelschnitt durch Fig. 2 darstellt) emittierten Ionen wurden gegen die Blende  $B_1$  durch eine Spannung von 80 bis 300 Volt beschleunigt. Sie durchliefen das Magnetfeld, dessen Kraftlinien senkrecht zu der Zeichenebene zu denken sind, in einem Viertelkreis von 4,5 cm Radius. Die Größe der Blenden  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  betrug im allgemeinen  $8 \cdot 1,0$ ,  $8 \cdot 1,5$  und  $8 \cdot 1,0 \text{ mm}$ , sie waren in Schlitzen festgeschraubt und leicht zu verstellen; die mittlere Blende  $B_2$  konnte mittels des Drehschliffes  $D_1$  unter Vakuum verschoben und auf den günstigsten Wert eingestellt werden.

*b) Die Kassette.* Nach Durchlaufen des Magnetfeldes erreichten die Ionen die aus Messing gefertigte Kassette. Sie konnte mittels eines magnetisch zu betätigenden Schiebers  $S$  geschlossen werden. Dieser ließ sich mit dem Elektrometer verbinden und diente bei Vorversuchen zur Kontrolle des Ionenstromes. Die Kassette ermöglichte es, nacheinander mehrere Platten und jede an verschiedenen Stellen mit Ionen zu beschießen und schützte die Platten vor direktem Licht. Sie war auf Bernstein montiert. Auf dem Plattenträger  $T$  aus Vierkantrohr konnten auf drei Seiten die zu untersuchenden Platten  $Pl$  angeschraubt werden. Die vierte Seite — in der Figur unten — besaß eine Öffnung  $O$ , so daß das Rohr gleichzeitig als Faraday-Käfig benutzt werden konnte. Alles zusammen war in einem Rohr  $R$  verschiebbar und drehbar angeordnet.  $R$  hatte oben einen Aus-



schnitt zum Einlegen der Platten, unten eine Öffnung für den Eintritt der Ionen. Es war isoliert in dem Gehäuse *G* befestigt, das aus einem Vierkantrohr gefertigt war. Das Gehäuse hatte einen festschraubbaren Deckel *D* und eine abgeschirmte Pumpöffnung *E*. *G* wurde mit dem Gehäuse, das Rohr *R* und der Plattenträger *T* mit dem Faden des Lutz-Edelmann-Elektrometers verbunden. Metallfolie sorgte für den elektrischen Kontakt zwischen den dünnen Schichten und dem Plattenträger.

Mittels des Drehschliffes *D*<sub>2</sub> konnte der Plattenträger gegen die Feder *F* verschoben werden, um verschiedene Stellen der Platten in den Ionenstrahl

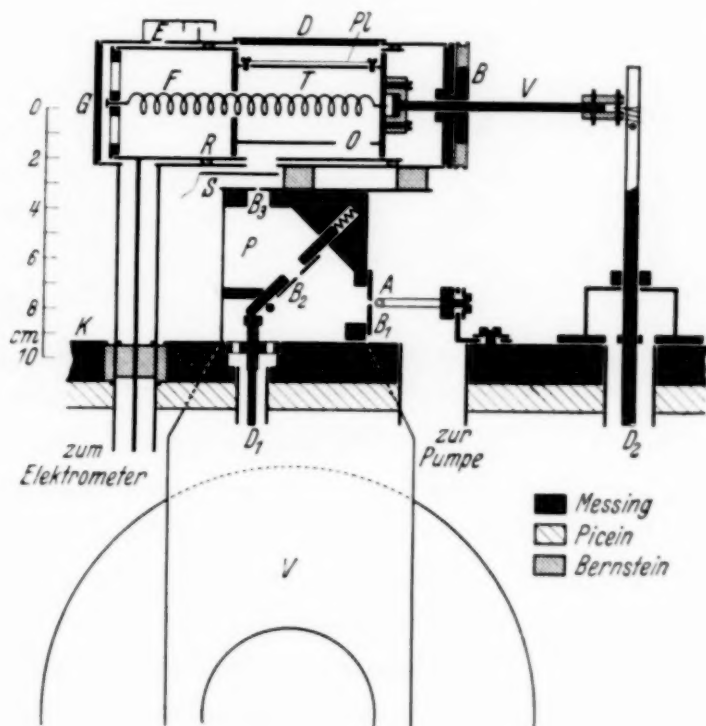


Fig. 3. Schnitt durch die Apparatur.

zu bringen. Die Drehung des Plattenträgers geschah mittels eines Vierkantstabes *V* und der Bernsteinscheibe *B* über einen doppelten Seilzug von einem weiteren Drehschliff aus. An das Kassettengehäuse einerseits und das geerdete Blendsystem andererseits wurde die Nachbeschleunigungsspannung — bis 1000 Volt — gelegt.

c) *Pumpanordnung.* Evakuiert wurde mit einer einstufigen Leyboldschen Apiezonöl-Diffusionspumpe und einer zweistufigen rotierenden Vorpumpe. Eine zweite große Glockenapparatur diente zu verschiedenen Hilfsarbeiten: Aufdampfen der Silberschichten, der Eischichten auf die Aluminiumoxydröhrchen und zu Vorversuchen. Zur Dichtung der Hähne und Schliffe wurden ausschließlich Apiezonfette verwendet.

d) *Elektrometer und Spannungsquellen.* Die Ionenquelle wurde aus einer isoliert aufgestellten Akkumulatorenbatterie oder mit einem Transformator geheizt. Für die Vorbeschleunigung der Ionen dienten Trockenbatterien, für die Nachbeschleunigung ein Netzanschlußgerät. Der positive Pol lag mit dem Blendensystem und mit den Metallteilen der Apparatur an Erde. Die Strommessung an der Kassette geschah mit einem Lutz-Edelmann-Einfadenelektrometer und Ableitewiderstand. Als solche wurden Dralowid-Hochohmwiderstände von  $10^7$  und  $10^8 \Omega$  benutzt, die nachgeeicht waren und sich gut bewährten. Die gesamte Elektrometeranordnung mußte isoliert aufgestellt werden. Die Ablesung geschah in Projektion.

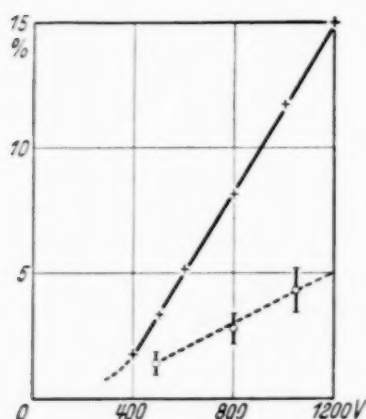


Fig. 4. Von  $\text{Na}^+$  an Silber ausgelöste Elektronen.

(Menge in Prozenten des Ionenstromes als Funktion der Ionen-geschwindigkeit.)

+ + + an einer massiven polierten Feinsilberplatte;  
 o o o Mittelwerte verschiedener aufgedampfter Silberschichten.

e) *Messung der Ionenintensität (Sekundärelektronen).* Die Ionenintensität wurde zwischen den einzelnen Aufnahmen kontrolliert, indem der Plattenträger in die Stellung gebracht wurde, in der er als Faraday-Käfig wirkte. Wurde der Strom direkt an den Platten gemessen, so ergaben die Sekundärelektronen einen zusätzlichen Strom, da sie von der Kassette fortbeschleunigt wurden. Dieser wurde bestimmt, indem für verschiedene Nachbeschleunigungsspannungen abwechselnd Strommessungen an dem Faraday-Käfig und an einer Silberplatte gemacht wurden. Die Zunahme des Stromes an der Platte ergab die Sekundärelektronen. Sekundärionen (reflektierte Ionen) wurden außer acht gelassen. Dieses erscheint nach dem Befund von Koch<sup>1)</sup>

zulässig, der fand, daß bei geglühten Wolframflächen ein merklicher Strom von reflektierten Ionen sich erst einstellte, wenn die Platten eine gewisse Zeit beschossen waren. Bei ungeglühten Nickelblechen fand er fast keine Sekundärionen. Außerdem finden Sekundärionen kein beschleunigendes Feld. Das Resultat zeigt Fig. 4. Ein qualitativer Versuch zeigte, daß eine berußte Messingplatte wesentlich weniger Sekundärelektronen abgibt. Durch die Kenntnis der Menge der Sekundärelektronen konnte auch der Ionenstrom während der Aufnahmen quantitativ verfolgt werden.

f) *Bestimmung der Flächendichte.* Der Ionenstrahl war beim Verlassen des Magnetfeldes etwas diffus. Bei höherer Nachbeschleunigungsspannung

<sup>1)</sup> J. Koch, ZS. f. Phys. **100**, 685, 1936.

wurde er konzentriert und dadurch das Bild auf der Platte kleiner. Es blieb aber die Intensität in der Mitte der getroffenen Stelle am größten. Aus diesem Grunde können die Angaben über Stromdichte und Ionenmengen nur als obere Grenze gelten. Die Flächen einzelner Bilder wurden ermittelt, indem die Platten zusammen mit einem Objektmikrometer stark vergrößert auf Millimeterpapier projiziert, nachgezeichnet und durch Auszählen planimetriert wurden.

g) *Amalgamierungsapparatur.* Die Amalgamierung der Schichten geschah im Vakuum, um möglichst gleichmäßige und reproduzierbare Entwicklungen zu erhalten. In ein Glasrohr von 0,6 cm Lumen war 1 cm vor dem Ende eine Querwand eingeblasen. Außen wurde über eine Glimmerschicht Wolframdraht zur Heizung gewickelt. Dieser „Ofen“ stand in etwa 10 cm Abstand unter einem eisernen Halter, in den die Platten eingelegt werden konnten. Zur Evakuierung diente eine dreistufige Quarz-Quecksilber-Diffusionspumpe.

#### 4. *Ausführung der Untersuchung und Erscheinungen bei der Amalgamierung der Schichten.*

Die Versuche wurden an dünnen, auf Glas, Glimmer oder Kollodium aufgedampften Silberschichten vorgenommen. Das Aufdampfen geschah unter möglichst einwandfreien Bedingungen (Abblendung des zuerst verdampfenden Silbers, niedrige Temperatur der Wolframspirale usw.). Aus der Aufdampfapparatur kamen die Platten in kürzester Zeit in die Hauptapparatur. Vor Tageslicht und starken Lampen wurden die Oberflächen geschützt, da mindestens bei Anwesenheit von Sauerstoff das Licht auf die Amalgamierbarkeit von Silber einzuwirken vermag<sup>1)</sup>. Auch das Beschlagen der Platten mit Wasserdampf (z. B. durch Anhauchen) ändert die Amalgamierbarkeit; aus diesem Grunde wurde auf die sehr empfindliche Hauchprobe<sup>2)</sup> verzichtet und auch jedes Beschlagen der Platte — z. B. beim Anfassen — vermieden.

Die mit Ionen beschossenen Platten kamen dann in die Amalgamierungsapparatur. Etwa 5 bis 10 Minuten nach dem Anheizen des Quecksilberofens (in dieser Zeit steigt die Temperatur des Quecksilbers auf etwa 75° C) beobachtet man in der Aufsicht unter spitz reflektiertem Licht ein Mattwerden der Oberfläche. Gleichzeitig erscheint in der Durchsicht die Schicht dunkler. Je nach der Dicke kann sie dabei ganz undurchsichtig werden. Dringt die Amalgambildung durch die Schicht bis auf die Unterlage, dann löst sich die

<sup>1)</sup> A. Coehn u. B. W. May, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 117, 1934. —

<sup>2)</sup> W. Brummack, ZS. f. Phys. **105**, 468, 1937.

ganze Schicht in kleine, mikroskopisch sichtbare Tröpfchen auf, die nebeneinander auf der Unterlage liegen und sehr leicht fortzuwischen sind. Die Schicht ist dann durchsichtig und hat ihre elektrische Leitfähigkeit völlig verloren.

*Eine passive Stelle behält also nach der Amalgamierung in der Aufsicht ihren metallischen Glanz gegenüber dem matten Untergrund.*

*In der Durchsicht bleibt eine passivierte Stelle weiter blau durchsichtig, während bei schwacher Amalgamierung der Grund undurchsichtig wird; bei starker Amalgamierung wirkt die blau gebliebene Stelle dann dunkler als der durchsichtig gewordene Untergrund.*

Kontrollmessungen mit einem Hartmannschen Photometer zeigten, daß die passiven Stellen durch das Quecksilber nicht verändert werden.

##### 5. Versuche über den Einfluß der Unterlagen der Silberschichten.

a) *Glasflächen.* Bei bedampften Glasflächen wurde die von Ionen getroffene Stelle im allgemeinen passiviert. Indessen zeigten auch einige Platten den umgekehrten Effekt: die getroffenen Stellen waren aktiver geworden.

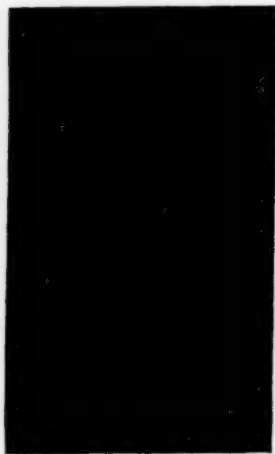


Fig. 5.

Ein besonders charakteristisches Beispiel sei kurz beschrieben. Auf zwei von drei gleichzeitig gereinigten und bedampften Platten erschien bei der Entwicklung die getroffene Stelle passiv, bei der dritten aktiv. Fig. 5 zeigt eine vergrößerte Photographie dieser Stelle im reflektierten Licht. Man sieht den matt gewordenen aktiven Strich auf dem noch blanken Untergrund. Indessen zeigt ein quer durch den Strich gehender Kratzer an der von den Ionen getroffenen Stelle Passivität, d. h. die gleiche Erscheinung wie die beiden anderen, gleichzeitig aufgedampften, beschossenen und entwickelten Platten.

Die Unreproduzierbarkeit der Wirkung der Ionen auf die Silberflächen scheint also in Einflüssen der Glasunterlage zu beruhen. Reinigen der Glasflächen mit Alkohol, Flußsäure und verschiedenen anderen Reinigungsmitteln führten zu keinem Erfolg. Auch Ausheizen der Platten im Vakuum bei 300° C genügte nicht. Man könnte vielleicht annehmen, daß die Wasserhaut des Glases durch die Silberschicht diffundiert und eine Bedeckung herstellt, die genügt, um die Oberfläche gegen die Einwirkung von Quecksilber zu verändern.



b) *Glimmerflächen.* Frische Glimmerspaltflächen als Unterlage ergaben im wesentlichen gute und reproduzierbare Erscheinungen. Störend ist, daß die Glimmerflächen sich etwas aufblättern und dann keinen elektrischen Kontakt geben. Auch konnte man nur die innersten Stücke der gespaltenen Flächen benutzen, wo sie fest aufeinander hafteten. Nach dem Rande zu zeigten sich wieder verschiedene, unregelmäßig entwickelte Stellen.

c) *Kollodium.* Versuche mit Kollodiumschichten zeigten reproduzierbare Erscheinungen. Freie Kollodiumschichten von genügender Größe sind schwer zu erhalten und zu behandeln. Es wurden deshalb Glasplatten mit einer Lösung von Schießbaumwolle in Amylacetat begossen und mit Silber bedampft. Es wurden dann alle Versuche an derartigen Schichten gemacht.

### 6. Ergebnis.

Die Erscheinung bei der Amalgamierung dünner, auf Kollodium aufgedampfter Silberspiegel wurde an einer großen Zahl von Schichten untersucht und zeigt folgende Wirkung langsamerer und schnellerer Ionen:

1. *Ionen von 100 bis 500 e-Volt wirken von einer gewissen Flächenbedeckung — Ionenmenge pro Flächeneinheit — ab passivierend.*

2. *Ionen über 500 e-Volt — bis 1300 e-Volt wurde untersucht — wirken zuerst aktivierend, bei größerer Bedeckung passivierend.*

Die Passivierung durch Ionen von 100 e-Volt war stets reproduzierbar. Bei kurzen Belichtungszeiten entstand ein schmaler, passivierter Strich, der mit zunehmender Ionenmenge breiter wurde. Fig. 6 zeigt zwei derartige Ionenstriche in der Durchsicht, von denen die untere, große Stelle doppelt so lange beschossen ist wie die kleine. Die äußeren Teile des Ionenstriches in denen die Dichte des auftreffenden Ionenstrahles kleiner war, wurden dann erst von genügend Ionen getroffen, um passiv zu werden. Die Begrenzung der verschiedenen angegriffenen Stellen ist scharf, d. h. ohne Übergangserscheinung. Daß die Verbreiterung des Ionenstriches nicht durch Diffusion der Ionen über Strecken von der Größenordnung eines Millimeters zustande kommt, wurde durch Versuche mit teilweise abgedeckten Platten nachgewiesen.

Die Ausmessung der Breite des Ionenstriches bei Berücksichtigung der zu seiner Entstehung notwendigen Ionenmenge ergibt durch eine einfache Überlegung, daß auf die Mitte des Ionenstriches etwa  $\frac{1}{3}$  Ionen mehr auftreffen, als zur Passivierung notwendig wären. Die daraus zu berechnende Zahl der aufgetroffenen  $\text{Na}^+$ -Ionen ist für 100 e-Volt etwa  $1,7 \cdot 10^{14}$  Atome pro  $\text{cm}^2$ . Als einatomare Bedeckung wird eine solche bezeichnet, bei der die Atome im normalen Gitterabstand nebeneinandersitzen. Diese Bedeckung

liegt für Natrium ( $d = 4,30 \text{ \AA}$ ) bei  $5,4 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ . Eine Oberflächenbedeckung von 30% genügt also, um die Oberfläche wesentlich zu verändern. Danach dürfte die Passivierung nicht durch eine vollständige „Bedeckung“ der Oberfläche mit Fremdatomen zustande kommen.

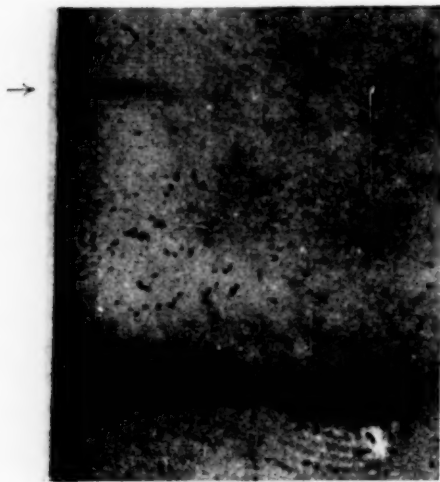


Fig. 6. Durch Natriumionen von 100 e-Volt passivierte Stellen einer Silberschicht nach starker Amalgamierung in der Durchsicht. Passivierte Stellen metallisch auf durchsichtig gewordenem Untergrund. 2fach vergrößert.  
Etwa  $1,7 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ .

Über den Aufbau dünner, aufgedampfter Silberschichten haben die Elektronen-Interferenzversuche Aufschluß gegeben. Nach den Untersuchungen von Kirchner<sup>1)</sup> treten beim Aufdampfen dünner Schichten anfänglich sehr kleine Kristallite auf, die beim weiteren Aufdampfen bis zu einer gewissen Größe wachsen. Die Größe der Kristallite läßt sich nach einer von Scherrer angegebenen Formel aus der Halbwertsbreite der Debye-Ringe bei bekanntem Elektronenstrahldurchmesser berechnen. Riedmiller<sup>2)</sup> gibt als Kantenlänge der Kristallite von auf Kollodium aufgedampften Silberschichten  $20 \text{ \AA}$  an. Auf dieser Grundlage läßt sich eine Deutung der beobachteten Erscheinungen wie folgt versuchen.

Man darf annehmen, daß ankommende Atome auf der Oberfläche der Kristallite in gewissen Grenzen beweglich sind, wie es z. B. Estermann<sup>3)</sup> für Cadmium gezeigt hat. Andrade<sup>4)</sup> findet für Temperaturen von  $250^\circ \text{C}$  eine Beweglichkeit der Silberatome bzw. Kristallite von einigen  $10^{-4} \text{ cm}$  auf einer Unterlage. Man könnte also die von Kossel<sup>5)</sup> für den Kristallaufbau aus Flüssigkeiten gemachten Überlegungen auf das Wachstum der Kristallite beim Aufdampfen übertragen. Danach würde sich der Weiterbau eines Kristallites an einigen Stellen seiner Oberflächen in Form des „wiederholbaren Schrittes“ vollziehen, d. h. beim Ende des Aufdampfens würden einige Kristallitflächen abgeschlossen sein, auf anderen befänden sich Stellen, an denen sich das nächste ankommende Silberatom hätte anlagern können. An dieser Stelle würde sich dann beim Amalgamieren das Quecksilberatom anlegen und durch Molekülbildung das Silberatom aus dem Gitterverbände

<sup>1)</sup> F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932. — <sup>2)</sup> R. Riedmiller, ebenda **102**, 408, 1936. — <sup>3)</sup> J. Estermann, ebenda **33**, 320, 1925. — <sup>4)</sup> E. N. da C. Andrade, Trans. of Faraday Soc. **31**, 1137, 1935. — <sup>5)</sup> W. Kossel, Leipziger Vorträge 1926.

entfernen. Die oberste, angefangene Schicht könnte dann schnell vom Quecksilber aufgerollt werden. Es ist wohl berechtigt, den Gedanken zu verfolgen, daß, wenn erst ein Teil der Gitteroberfläche mit einer Amalgamschicht bedeckt ist, sich die energetischen Verhältnisse in der nächsten, noch abgeschlossenen Schicht so ändern, daß das Quecksilber schnell weiterwirken kann. (Eine in Quecksilber getauchte dünne Silberschicht wird augenblicklich aufgelöst.) Wenn die Oberfläche indessen durch irgendeinen Vorgang passiviert ist, d. h. die angreifbaren Stellen der Kristallite sind für die Quecksilberatome gesperrt, dann wird das ankommende Quecksilberatom auf der Oberfläche fortgleiten oder nach einiger Zeit wieder abdampfen. Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung, daß bei langdauernden Amalgamierungen passive Stellen ohne die geringste Bedeckung mit Quecksilber bleiben, während auf der amalgamierbaren Umgebung bereits größere Quecksilbertropfen kondensiert sind. Bei derartigen Versuchen wird dann nach einiger Zeit die passivierte Stelle von der Seite und von unten her amalgamiert. Trotzdem bleibt bei geeigneter Betrachtung im reflektierten Lichte die ursprünglich passive Stelle der Oberfläche erkennbar. Die Passivierung kann man sich so vorstellen, daß sich an jeder offenen Stelle des Gitters ein Natriumatom anlagert und damit diese Stelle für das angreifende Quecksilberatom sperrt. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß die zum Passivieren notwendige Zahl der Quecksilberatome dafür ausreichen würde. Aus der Kantenlänge ( $20 \text{ \AA}$ ) ergibt sich die Zahl der Kristallite zu  $0,25 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$ . Berücksichtigt man, daß die Kristallite mit mehreren ihrer Flächen nach außen liegen — etwa 3 bis 4 —, so müßten etwa  $0,75$  bis  $1 \cdot 10^{14}$  Kristallitflächen gegen die angreifenden Quecksilberatome geschützt werden. Einige der Kristallitflächen werden abgeschlossen sein, andere haben einzelne — bei der Kleinheit der Kristallite von etwa 5 Atomen Kantenlänge nur wenige — angreifbare Stellen.  $10^{14}$  dürfte daher ungefähr die Zahl der angreifbaren Stellen auf den Quadratzentimeter angeben. Die zum Passivieren notwendige Zahl von etwa  $1,7 \cdot 10^{14}$  Natriumatomen/ $\text{cm}^2$  würde also zur Sperrung der angreifbaren Stellen ausreichen.

Ionen von 1000 e-Volt wirken zuerst aktivierend, dann passivierend auf die Silberschichten. Bei Ionenbedeckungen, die bei 100 e-Volt passivierend wirken, war durch Ionen von 1000 e-Volt die beschossene Stelle aktiver geworden (Fig. 7 a). Größere Ionenmengen gaben dann — zuerst in der Mitte der aktiven Stelle — einen passiven Strich, der mit zunehmender Ionenmenge größer wurde (Fig. 7 b). Stellen, die so stark beschossen wurden, daß sie wegen der durch die Ionen bewirkten Kathodenzerstäubung in der Durchsicht heller erscheinen, waren auch passiv (Fig. 7 c). Da Ionen von

1000 e-Volt wesentlich stärker zerstäubend wirken als Ionen von 100 e-Volt — aus den Messungen von Lüder<sup>1)</sup> kann man für die Zerstäubung von Kupfer durch Argonionen in diesem Bereiche ein Verhältnis von 7 : 1 extrapolieren —, darf man annehmen, daß Ionen von 1000 e-Volt durch Zerstäubung die Oberfläche aufrauen und damit für das Quecksilber angreifbarer machen. Sie werden zum Teil wegen ihrer größeren Energie tiefer in

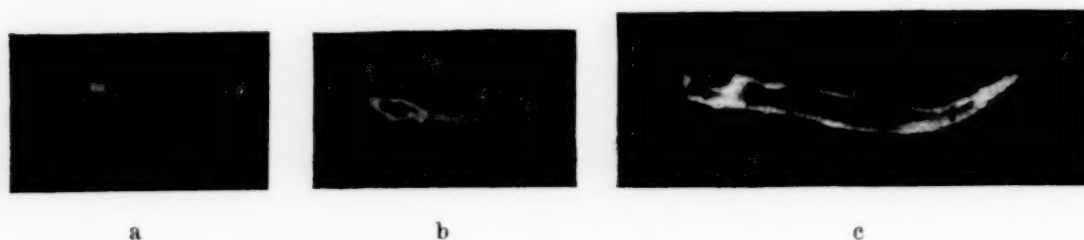


Fig. 7. Wirkung von 1000 e-Volt Natriumionen.

a) Aktivierung. b) Durch längeres Beschießen entsteht an der am stärksten getroffenen Stelle eine passivierte Stelle. a und b 2fach vergrößert im reflektierten Licht photographiert. c) Etwa  $10^{15}$  Natriumionen/cm<sup>2</sup>. In der Durchsicht 4fach vergrößert reproduziert. Der Rand ist wenig getroffen und aktiv geworden, die große dunkle Stelle in der Mitte ist passiv und hat ihr Aussehen behalten. Die Aufhellungen in der Mitte des dunklen Fleckes sind durch Kathodenzerstäubung entstanden und schon vor der Amalgamierung sichtbar.

die Oberfläche eindringen und sich nur teilweise so anlagern, daß sie passivierend wirken können. Danach dürfte eine Erklärung der Passivierungserscheinung als rein thermischer Effekt analog zu den von Andrade<sup>2)</sup> beobachteten Umlagerungen der Atome bzw. Kristallite bei erhöhter Temperatur nicht in Frage kommen, weil dann die Ionen mit der größeren Energie stärker wirken müßten. Bei Ionen von 500 e-Volt wurden beide Effekte beobachtet: einige Ionenstriche waren nur passiv, andere hatten eine aktive Umrandung des passiven Teiles. Dieses dürfte auf kleine Verschiedenheiten der einzelnen aufgedampften Schichten zurückzuführen sein. Die Erscheinungen bei Ionen von 100 e-Volt (bis etwa 300 e-Volt) waren stets reproduzierbar. Ebenso die Wirkungen der Ionen über 800 e-Volt.

Es wurde ferner untersucht, ob die zeitliche Verteilung der auftreffenden Ionen einen Einfluß hat, d. h. ob zur Passivierung nur eine bestimmte Ionenmenge vorhanden sein, oder ob diese auch in einer bestimmten Zeit aufgebracht werden muß. Änderungen von Stromstärke und Zeit um den Faktor 300 bei konstantem Produkt beider, ergaben dieselbe Erscheinung auf den Platten. Maßgeblich ist in dem untersuchten Bereich nur das Produkt aus Stromstärke und Zeit: die Ionenmenge. Fig. 8 zeigt verschiedene derartige Ionenbilder.

<sup>1)</sup> H. Lüder, ZS. f. Phys. **97**, 158, 1935. — <sup>2)</sup> E. N. da C. Andrade, Trans. of Faraday Soc. **31**, 1137, 1935.



Ein Vergleich mit den von Kollath<sup>1)</sup> an Kupferplatten bei Beschießung mit Protonen gefundenen Erscheinungen zeigt, daß ungefähr dieselben Ionenmengen notwendig sind, um eine Veränderung der Platte zu bewirken. Protonen von 1300 e-Volt wirken bei den von Kollath benutzten Mengen aktivierend.

Interessant erscheint ferner, daß auch bei Beschießung von Wolframplatten mit Caesiumionen unter Beobachtung der Sekundärelektronen

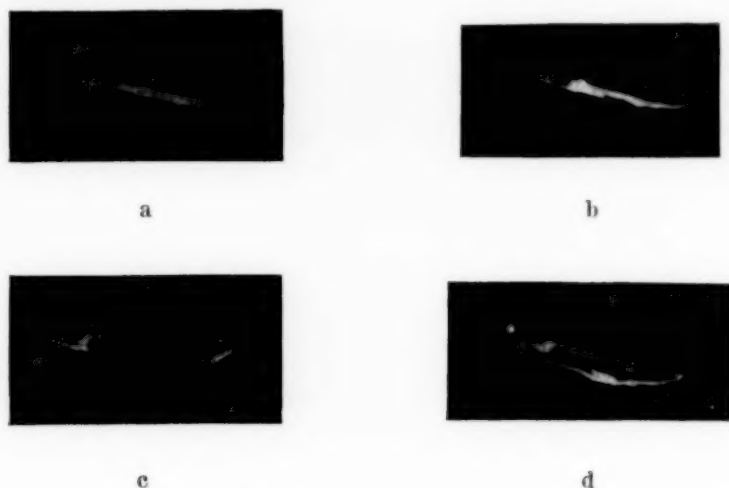


Fig. 8.  $\text{Na}^+$  1000 e-Volt.

a) 10'' bei  $10^{-7}$  Amp.

b) 100'' bei  $10^{-8}$  Amp.

c) 40'' bei  $10^{-7}$  Amp.

d) 400'' bei  $10^{-8}$  Amp.

Gleiche Ionenmengen ergeben gleiche Wirkungen (a und b bzw. c und d).

und -ionenemission, wie es Koch<sup>2)</sup> untersucht hat, wesentlich kleinere als einatomare Bedeckungen genügen, um den mit der Bedeckung ansteigenden Sekundärelektronenstrom und fallenden Sekundärionenstrom einen konstanten Endwert erreichen zu lassen. Ein Vergleich mit den von Carr<sup>3)</sup> gemachten Untersuchungen ist nicht möglich, da Carr die günstigsten Bedingungen für die Aufzeichnung von Elektronen untersuchte und die dafür notwendige Voraussetzung — stundenlanges Liegenlassen der bestäubten Platten an Luft — für die Erscheinung als solche keine mit den vorliegenden vergleichbare Versuchsbedingung ist.

### 7. Zusammenfassung.

Es wird die Amalgamierbarkeit dünner aufgedampfter Silberschichten nach Beschießung mit langsamen Natriumionen untersucht mit folgendem Ergebnis:

<sup>1)</sup> R. Kollath, Ann. d. Phys. **26**, 705, 1936. — <sup>2)</sup> J. Koch, ZS. f. Phys. **100**, 685, 1936. — <sup>3)</sup> P. H. Carr, Rev. Scient. Instr. (N. S.) **1**, 711, 1930.

1. Glasplatten als Unterlage ergeben unreproduzierbare, Glimmer und Kollodium reproduzierbare Erscheinungen.

2. Durch Beschießung mit Ionen von 100 e-Volt werden Silberschichten bei einer Oberflächenbedeckung von etwa 30% gegen den Angriff von Quecksilberdampf passiviert.

3. Bei etwa derselben Bedeckung wirken Ionen von 1000 e-Volt aktivierend, größere Mengen passivierend.

4. Die zeitliche Verteilung der Ionen ist nicht von Einfluß, d. h. man kann die zur Passivierung notwendige Ionenmenge bei kleiner oder großer Stromstärke in langer oder kurzer Zeit aufbringen: nur die aufgebrachte Menge pro Fläche ist für die Erscheinung maßgeblich.

5. Da es sich nach 2. nicht um einen Abschluß der Oberfläche durch eine einatomare Schicht handeln kann, wird eine Deutung des Passivierungsvorganges versucht durch die Annahme, daß die Natriumatome die nicht abgeschlossenen Stellen der Flächen der Mikrokristallite gegen den Angriff des Quecksilbers sperren können.

6. Die Untersuchungen wurden mit einer neuen Form der Kunsman-Anode ausgeführt, deren Herstellung beschrieben wird und deren Eigenschaften untersucht werden.

Herrn Prof. Dr. A. Kalähne sei für die Überlassung der Institutsmittel und sein förderndes Interesse, Herrn Prof. Dr. W. Kossel für wertvolle Ratschläge und Diskussionen bestens gedankt.

Es  
sati  
Ione  
wän  
die  
Ele  
Hier

sätz  
stat  
liche  
Ele  
Diff

koef

zün  
Elek

Ana  
fusio  
hältr

ihre  
Roh  
Roh

auch  
daß  
Nach

1936.  
beck

(Mitteilung aus dem Siemens-Röhrenwerk, Berlin-Siemensstadt.)

## Säulenzündung und Townsend'sche Theorie.

Von G. Mierdel und M. Steenbeck.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. Mai 1937.)

Es wird eine Zündbedingung für die Säule aufgestellt, die neben der Stoßionisation der Elektronen im Gase und der Loslösung von Elektronen durch positive Ionen an der Kathode auch die Wegdiffusion der Ladungsträger an die Rohrwände mit berücksichtigt. Für große Rohrweiten geht die neue Bedingung in die Townsend'sche Zündbedingung über. In sehr langen Säulen muß jedes Elektron während seiner „effektiven“ Lebensdauer etwa einmal ionisieren. Hierbei erfolgt im Gegensatz zum Townsendschen Fall die Zündung schon mit abklingenden Einzellawinen.

1. *Aufgabenstellung.* Vor kurzem hat der eine von uns<sup>1)</sup> auf den grundsätzlichen Unterschied zwischen einer in Zündung begriffenen und einer stationär brennenden positiven Säule aufmerksam gemacht, der im wesentlichen darin besteht, daß bei der *Säulenzündung* für die Abdiffusion der Elektronen zur Rohrwand nicht wie bei der *brennenden* Säule der ambipolare Diffusionskoeffizient  $D_a$  maßgebend ist, sondern der reine Diffusionskoeffizient  $D_-$  für Elektronen  $\left(D_- = \frac{\lambda_e \cdot v^-}{3}\right)$ . Es ist nämlich im Falle der zündenden Säule die elektrostatische Koppelung zwischen Ionen- und Elektronendiffusion wegen der noch fehlenden Raumladungen unwirksam. Analog gilt demnach für die Diffusion der positiven Träger der reine Diffusionskoeffizient  $D_+$  für die Ionen. Besonders durchsichtig werden die Verhältnisse, wenn man die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der Träger, wie sie durch ihre Abdiffusion zur Wand gegeben ist, einführt, die in einfacher Weise von Rohrweite und Diffusionskoeffizienten abhängt und für den Fall zylindrischer Rohre (Radius  $R$ ) sich ergibt zu<sup>2)</sup>

$$\tau = \frac{R^2}{D \cdot (2,4088)^2} \quad (1)$$

Die Stationaritätsbedingung der brennenden Säule gilt grundsätzlich auch für die zündende Säule als Mindestforderung, nämlich die Bedingung, daß jedes Elektron während seiner Lebensdauer in irgendeiner Weise seinen Nachfolger erzeugen muß. Für die stationäre Säule deckt sich diese For-

<sup>1)</sup> M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken XV, H. 3, S. 32, 1936. — <sup>2)</sup> K. Sommermeyer, Phys. ZS. **34**, 582, 1933; E. Spenke u. M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken XV, H. 2, S. 18, 1936.

derung mit der bekannten Schottkyschen Säulentheorie und führt im wesentlichen zu quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bei der zündenden Säule müssen die Elektronen wegen ihrer kürzeren Lebensdauer rascher ionisieren und verlangen deswegen ein höheres Feld.

Bei der bisherigen Betrachtung war eine unendlich lange Säule vorausgesetzt, bei der von dem Einfluß der Elektroden vollkommen abgesehen werden konnte. Wir wollen deswegen hier die Grundlagen für die Zündung der Säule für den Fall beliebiger Säulenlänge betrachten. Das Endergebnis dieser Überlegung muß dann natürlich als einen Grenzfall die einleitend besprochene Zündbedingung der unendlich langen Säule, als den anderen die übliche Townsendsche Zündbedingung einer relativ kurzen Säule, bei der die Abdiffusion der Träger überhaupt keine Rolle spielt, umfassen.

2. *Ableitung der allgemeinen Zündbedingung.* Wir wollen die vollständige Zündbedingung für die endlich lange Säule unter den sonst üblichen Voraussetzungen ableiten: die Elektronen ionisieren im Gas durch

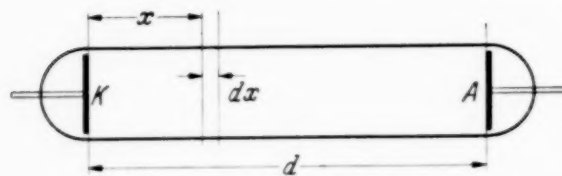


Fig. 1. Ableitung der Zündbedingung.

Stoß ( $\alpha$ ), und die positiven Ionen lösen an der Kathode Elektronen aus ( $\gamma$ ). Dagegen wird Volumenionisation der Ionen ( $\beta$ ) vernachlässigt. Des weiteren beschränken sich die

Überlegungen auf homogene Felder, wie sie etwa ein gleichmäßig leitender mit den Elektroden verbundener Überzug der inneren Rohrwand ergeben würde.

Eine Zahl von  $n_0^-$  von der Kathode K (Fig. 1) ausgehende Elektronen habe sich nach Durchlaufen des Weges  $x$  durch Ionisation im Gase einerseits und durch Abdiffusion zur Wand andererseits auf den Wert  $n^-$  geändert. Für das darauf folgende Wegdifferential  $dx$  ergibt sich als weitere Veränderung von  $n^-$

$$dn^- = +\alpha \cdot n^- \cdot dx - \frac{dx}{L^-}. \quad (2)$$

Das zweite Glied  $dx/L^-$  erfaßt die durch Diffusion aus dem betreffenden Gebiet verlorengegangenen Elektronen; die Größe  $L^-$  ist dabei die im Mittel von einem Elektron während seiner Lebensdauer, d. h. bis zum Auftreffen auf die Wand, in Feldrichtung zurückgelegte Wegstrecke, die sich aus der mittleren Lebensdauer  $\tau^-$  und der Fortschrittingsgeschwindigkeit  $u^-$  berechnet zu

$$L^- = u^- \cdot \tau^- = b^- \cdot \mathfrak{E} \cdot \tau^-. \quad (3)$$



Die Integration von (2) ergibt unter Berücksichtigung der Randbedingung  $n^- = n_0^-$  für  $x = 0$  folgenden Verlauf von  $n^-$ :

$$n^- = n_0^- \cdot e^{(+\alpha - 1/L^-) \cdot x}. \quad (4)$$

Die Gleichung (4) beschreibt eine anschwellende oder auch abklingende Elektronenlawine, je nachdem die Klammer im Exponenten positiv oder negativ ist, je nachdem also die Neuerzeugung durch Stoß oder der Verlust durch Diffusion überwiegt.

In dem betrachteten Raumelement werden insgesamt  $\alpha n^- dx$  positive Träger erzeugt, von denen jedoch nur ein Bruchteil  $e^{-x/L^+}$  die Kathode erreicht, während die übrigen von der Wand eingefangen werden.  $L^+$  ist wiederum die mittlere von einem Ion bis zum Hängenbleiben an der Wand in Feldrichtung durchlaufene Wegstrecke, für die die sinngemäß abgeänderte Gleichung (3) gilt. Wie eine Abschätzung zeigt, ist  $L^+$  um mindestens eine Zehnerpotenz größer als  $L^-$ . Für die unten auftretende Summe  $1/L^+ + 1/L^-$  führen wir die Abkürzung  $1/L$  ein ( $L \approx L^-$ ). Die Gesamtzahl der von den ausgehenden  $n_0^-$ -Elektronen abstammenden und auf die Kathode auftreffenden positiven Ionen ergibt sich daher bei einem Elektrodenabstand  $d$  zu

$$n_0^+ = \int_0^d \alpha \cdot n^- \cdot e^{-x/L^+} dx = n_0^- \cdot \alpha \cdot \int_0^d e^{(+\alpha - 1/L^- - 1/L^+)x} dx = n_0^- \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} [e^{\alpha' d} - 1] \quad (5)$$

mit der Abkürzung

$$\alpha' = \alpha - \frac{1}{L^-} - \frac{1}{L^+} = \alpha - \frac{1}{L}. \quad (6)$$

Zur Zündung ist erforderlich, daß die  $n_0^+$  auf die Kathode treffenden Ionen wiederum mindestens  $n_0^-$  Elektronen auslösen, d. h. es muß sein

$$n_0^+ \cdot \gamma \geq n_0^-. \quad (7)$$

Daraus ergibt sich mit (5) die allgemeine Zündbedingung

$$\gamma \cdot \frac{\alpha}{\alpha'} (e^{\alpha' d} - 1) = 1. \quad (8)$$

3. Grenzfälle. Wie bereits oben bemerkt, muß Gleichung (8) für den Übergang  $L \rightarrow \infty$  bzw.  $d \rightarrow \infty$  die beiden bereits bekannten Grenzfälle enthalten. Dies soll nunmehr geprüft werden.

a) Für  $L \rightarrow \infty$  verschwindet der Diffusionsverlust, so daß die reine Townsendsche Zündbedingung gelten muß. In der Tat wird für  $L \rightarrow \infty$  nach (6)  $\alpha' = \alpha$ , so daß (8) übergeht in die bekannte Gleichung  $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ .

b) Für den Grenzfall  $d \rightarrow \infty$  kann man zunächst folgern, daß  $\alpha$  negativ sein muß; denn wäre  $\alpha$  positiv, so könnte die linke Seite von Gleichung (8)

nicht endlich bleiben, wenn  $d$  über alle Grenzen wächst. Wie man leicht verifiziert, führt auch der Fall  $\alpha' \rightarrow 0$  und  $\alpha' \cdot d \rightarrow \infty$  für  $d \rightarrow \infty$  zu Widersprüchen. Für negatives  $\alpha'$  und  $d \rightarrow \infty$  geht Gleichung (8) über in

$$\gamma \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot (-1) = 1, \quad \text{oder} \quad \alpha' = -\alpha \cdot \gamma \quad (9)$$

oder mit (6) wird dann

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{1}{1 + \gamma}. \quad (10)$$

Bei Betrachtung der Säulenzündung allein, d. h. ohne Mitwirkung der Elektronenauslösung aus der Kathode, ist  $\gamma = 0$  zu setzen und die Zündbedingung wird zu  $\alpha L = 1$ . Es muß also jedes Elektron beim Durchlaufen seiner effektiven Lebensstrecke  $L$  gerade einmal ionisieren. Hierdurch ist die Zündbedingung einer langen Säule<sup>1)</sup> formuliert. Bei Mitwirkung der Kathode ( $\gamma > 0$ ) genügt nach Gleichung (10) ein etwas kleineres  $\alpha$ , so daß nicht jedes Elektron während seiner Lebensdauer einen Ionisierungsakt auszuführen braucht, da das Defizit durch den  $\gamma$ -Prozeß gedeckt wurde. In diesem Falle ist die durch Gleichung (4) beschriebene Elektronenlawine abklingend, da  $\alpha < 1/L$  ist. Das wird auch verständlich durch die Überlegung, daß die in großer Entfernung von der Kathode erzeugten positiven Träger nur zu einem sehr kleinen Bruchteil die Kathode erreichen, so daß diese Regionen für die Zündung weniger wirksam sind.

<sup>1)</sup> M. Steenbeck, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken XV, H. 3, S. 32, 1936.

## Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von Quarz und Neumessung der $K\alpha$ -Wellenlängen der Elemente 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag.

Von Sven Elg in Upsala.

(Eingegangen am 30. April 1937.)

Die Gitterkonstante von Quarz (Ebene 0001) ist in den drei ersten Ordnungen mit  $\text{MoK}\alpha_1$  bestimmt worden. Weiter sind die  $K\alpha_2$ - und  $K\alpha_1$ -Linien der Elemente 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag in den zwei ersten Ordnungen gemessen worden. Der Brechungsindex von Quarz für die betreffenden Wellenlängen wurde ebenfalls ausgewertet.

### 1. Die Gitterkonstante von Quarz.

Bergqvist<sup>1)</sup> hat im Jahre 1930 die Gitterkonstante von Quarz *parallel* der natürlichen Prismenfläche mit dem Siegbahnschen Präzisionstubusspektrometer gemessen. Die bisher nicht präzisionsbestimmte Gitterkonstante von Quarz *senkrecht* zu der Prismenfläche ermittelt sich aus kristallographischen Daten. Somit erhält man aus den Messungen von Gibbs<sup>2)</sup> den Wert  $d = 1792,0$  X-E. und von Harrington<sup>3)</sup>  $d = 1797,7$  X-E. Aus dem Bergqvistschen Werte der Gitterkonstante und einer von Bradley und Jay<sup>4)</sup> ausgeführten, relativ genauen Bestimmung des Achsenverhältnisses,  $c/a$ , ergibt sich der Wert  $d = 1797,8$  X-E. Kürzlich hat Ingelstam<sup>5)</sup> in seinen röntgenspektroskopischen Untersuchungen eine 0001-orientierte Quarzkristallplatte mit gutem Erfolg benutzt. Aus der Dispersion in den Spektren berechnet er die Gitterkonstante und erhält den etwas rohen Wert  $d = 1797,0$  X-E. Die gute spektroskopische Verwendbarkeit des besprochenen Quarzkristalls wegen großer Dispersion und anderer Eigenschaften verleiht daher einer genauen Bestimmung der Gitterkonstante besonderes Interesse.

*Experimentelles.* Die folgende Bestimmung der Gitterkonstante von Quarz gründet sich auf die „Umlegemethode“ und ist mit dem neuen, von Siegbahn konstruierten Präzisionstubusspektrometer ausgeführt. Dieses Spektrometer hat von Zeipel<sup>6)</sup> eingehend beschrieben. Die Methode der Einstufung und der Messungen ist ebenfalls gründlich von Larsson<sup>7)</sup> und in der oben angeführten Zeipelschen Arbeit behandelt.

<sup>1)</sup> O. Bergqvist, ZS. f. Phys. **66**, 494, 1930. — <sup>2)</sup> R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 561, 1925. — <sup>3)</sup> E. A. Harrington, Sill. Journ. **13**, 467, 1927. — <sup>4)</sup> A. J. Bradley u. A. H. Jay, Proc. Phys. Soc. **45**, 507, 1933. — <sup>5)</sup> E. Ingelstam, Inaug.-Diss. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. Ser. IV, **10**, Nr. 5, S. 90, 1937. — <sup>6)</sup> E. von Zeipel, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik, Stockholm (A) **25**, Nr. 8, 1935. — <sup>7)</sup> A. Larsson, Phil. Mag. (7) **13**, 1136, 1927.

Der als Gitter benutzte Quarzkristall, von Steeg und Reuter in Bad Homburg geliefert, war eine planparallele Platte mit der Orientierung 0001. Die Röntgenröhre wurde mit pulsierendem Gleichstrom von etwa 40 kV und 12 bis 15 mA betrieben. — Die Spaltbreite betrug 0,02 mm. — Zur Aufnahme der Spektrallinien wurden Agfa-Kontrastplatten benutzt. Wegen größter Genauigkeit des Wellenlängenwertes und Symmetrie in der Intensität der Spektrallinien von Molybdän wurden die Doppelaufnahmen mit  $\text{MoK}\alpha_1$  [ $\lambda = 707,831 \text{ X-E.}^2$ ] ausgeführt.

Während der Aufnahme wurden Temperatur und Lage des Kristalls alle 30 Minuten abgelesen. Die Expositionszeit der Doppelaufnahmen variierte: In der ersten Ordnung zwischen 4 und 5 Stunden, in der zweiten zwischen 3 und 4 Stunden und in der dritten Ordnung zwischen 7 und 8 Stunden. Einige Aufnahmen mit Schumann-Platten brachten die Expositionsdauer um etwa die Hälfte herab und gaben dieselbe Linienschärfe wie mit Kontrastplatten. Die Nullage des Kristalls wurde dreimal durch Drehung des Kristalltisches gegen die Skale verändert. Hierdurch wurden verschiedene Gebiete der Teilung benutzt und die Einwirkung etwa vorhandener Teilungsfehler vermindert. Außerdem wurden drei verschiedene Gebiete der reflektierenden Kristallfläche einjustiert.

*Ergebnisse.* Die Meßresultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Der Glanzwinkel  $\varphi_t$  folgt aus der Beziehung:  $\varphi_t = \varphi_0 + \Delta\varphi$ . Hier ist  $\varphi_0$  der aus den Ablesungen auf der Präzisionsskala erhaltene Winkel. Der Korrektionswinkel  $\Delta\varphi$  wird aus der Formel  $2\Delta\varphi = a/r$  ermittelt, wo der Abstand Spalt—Platte  $r$  bei den Aufnahmen SE 1 — 10  $449,38 \pm 0,01 \text{ mm}$  ist, bei den übrigen  $449,72 \pm 0,01 \text{ mm}$ . Der bis auf 0,0001 mm ausgemessene Abstand  $a$  zwischen den doppeltextponierten  $\text{MoK}\alpha_1$ -Linien ist ein Mittel aus 40 Einzelwerten. — Weiter ist  $\varphi_{18}$  der auf  $18^\circ \text{C}$  reduzierte Glanzwinkelwert.

Nehmen wir den Ausdehnungskoeffizienten von Quarz in der Richtung der Achse zu  $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^1$ ) an, so wird der Korrektionswinkel

$$\Delta\varphi = 1,44 \cdot (t - 18) \text{ tg } \varphi \text{ Sekunden.}$$

Diese Korrektion beträgt gewöhnlich nur ein paar Zehntel Sekunden; die größten Werte sind 0,9 in zweiter und 1,4 Sekunden in dritter Ordnung.

In der Tabelle 2 sind die berechneten Resultate zusammengestellt.

Zur Berechnung der Gitterkonstante  $d_n$  in verschiedenen Ordnungen wird die Beziehung

$$d_n = d \left[ 1 - \frac{4d^2}{n^2} \cdot \frac{\delta}{\lambda^2} \right]$$

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.



Tabelle 1. Quarz.  $\text{MoK}\alpha_1$ .

Platte	n	$2\varphi_0$	a in mm	Temperatur t °C	$\varphi_{18}$	$\varphi_{18}$ Mittel
SE 1	1	22° 45' 16",3	— 0,3776	18,2	11° 21' 11",6	11° 21' 12",4
2	1	54 30,6	— 1,5858	17,2	12,0	
3	1	45 40,8	— 0,4259	18,4	12,8	
4	1	47 42,5	— 0,6933	18,8	12,4	
5	1	49 40,5	— 0,9503	18,3	12,3	
10	1	45 18,5	— 0,3760	18,3	13,0	
25	1	43 23,9	— 0,1293	18,6	12,5	
26	1	40 24,8	+ 0,2621	18,8	12,7	
27	1	44 24,5	— 0,2599	19,1	12,9	
41	1	45 24,4	— 0,3942	18,9	12,1	
42	1	39 22,6	+ 0,3957	19,4	12,5	
7	2	46° 28' 28",1	— 0,8116	18,7	23° 11' 8",2	23° 11' 7",7
29	2	24 53,8	— 0,3448	18,2	8,0	
30	2	21 23,5	+ 0,1104	19,3	7,9	
31	2	20 23,0	+ 0,2384	19,5	7,1	
37	2	22 26,1	— 0,0271	18,3	7,1	
38	2	25 24,6	— 0,4157	19,2	7,7	
39	2	19 24,0	+ 0,3682	19,4	7,4	
40	2	18 23,6	+ 0,5055	19,1	8,4	
35	3	72° 25' 51",7	— 0,2962	19,3	36° 11' 49",3	36° 11' 48",4
36	3	20 52,0	+ 0,3510	18,7	47,2	
43	3	26 54,0	— 0,4348	19,0	48,4	
63	3	26 54,1	— 0,4307	18,2	48,5	

Tabelle 2. Die Gitterkonstante von Quarz.

Linie $\lambda = 707,831$	n	$\varphi_{18}$	$\log 2 d_n$	$d_n$ (X-E.)
Mo $K\alpha_1$	1	11° 21' 12",4	3,555 770 4	1797,796
Mo $K\alpha_1$	2	23 11 7,7	3,555 784 4	1797,854
Mo $K\alpha_1$	3	36 11 48,4	3,555 786 7	1797,863

verwendet<sup>1)</sup>. Hier sind  $d = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n$  und  $\delta = 1 - \mu$ , wo  $\mu$  der Brechungsindex ist. Theoretisch erhält man  $\delta$  in erster Näherung aus der gewöhnlichen Dispersionsformel<sup>1)</sup>

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = 1,36 \cdot \rho \cdot 10^{-12}$$

( $\lambda$  in X-E.  $\rho$  ist die Dichte des Kristalls). Für Quarz ist  $\rho = 2,65$  und somit  $\delta/\lambda^2 = 3,60 \cdot 10^{-12}$ . Mit den experimentell gefundenen Glanzwinkelwerten können wir aber auch  $\delta$  nach der folgenden Formel<sup>1)</sup> berechnen.

$$\delta = \frac{\frac{\sin \varphi_m}{m} - \frac{\sin \varphi_n}{n}}{\frac{1}{m \sin \varphi_m} - \frac{1}{n \sin \varphi_n}},$$

<sup>1)</sup> M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., 1931.

wo  $m$  und  $n$  die Ordnungszahlen bedeuten. Somit erhalten wir

$$\delta = 1,66 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \frac{\delta}{\lambda^2} = 3,31 \cdot 10^{-12}$$

bzw.

$$\delta = 1,63 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \frac{\delta}{\lambda^2} = 3,25 \cdot 10^{-12}.$$

Mit  $\delta/\lambda^2 = 3,28 \cdot 10^{-12}$  wird die Korrektionsformel

$$d_n = d \left[ 1 - \frac{42,4}{n^2} \cdot 10^{-6} \right].$$

Der wahre Abstand  $d$  der Atomebenen ergibt sich dann aus dieser Formel mit den Werten von  $d_n$  (Tabelle 2):

$$(2 d)_{d_1} = 3595,744$$

$$(2 d)_{d_2} = 3595,746$$

$$(2 d)_{d_3} = 3595,743$$

$$2 d = 3595,744$$

$$d = 1797,872$$

Die  $d_n$ -Werte der verschiedenen Ordnungen werden sodann aus der obigen Formel berechnet.

$$d_1 = 1797,796, \quad \log 2 d_1 = 3,5557704$$

$$d_2 = 1797,853, \quad \log 2 d_2 = 3,5557842$$

$$d_3 = 1797,864, \quad \log 2 d_3 = 3,5557868$$

$$d = 1797,872, \quad \log 2 d = 3,5557888$$

*Genauigkeit der Ergebnisse.* Die systematischen Fehler sind zufolge der Versuchsbedingungen in möglichstem Maß eliminiert worden. Die größte Fehlerquelle bildet aber die Vermessung des Linienabstandes  $a$ . Im allgemeinen übersteigt der Fehler in  $a$  nicht 0,01 mm, was einem Fehler in der Gitterkonstante von  $\pm 0,02$  X.-E. oder  $0,011\%$  entspricht. Dieser Betrag dürfte somit einen Aufschluß über den Grad der Genauigkeit geben.

## 2. Die $K\alpha$ -Wellenlängen der Elemente 45 Rh, 46 Pd und 47 Ag.

Im hiesigen Institut wurden in den Jahren 1927 bis 1929 Präzisionsmessungen der Wellenlängen der Elemente 37 Rb — 50 Sn ausgeführt<sup>1)</sup>. Mit Spektrallinien dieser Elemente als Bezugslinien kommt Ingelstam<sup>2)</sup> nach eingehenden Prüfungen der systematischen Fehlerquellen bei seiner Methode zu dem Schluß, daß die Wellenlängenwerte der drei Standardlinien: Ag  $K\alpha_1$ , Pd  $K\alpha_1$  und Rh  $K\alpha_1$  ein wenig zu hoch liegen. Die Be-

<sup>1)</sup> Siehe E. Ingelstam, l. c. S. 83. — <sup>2)</sup> Ebenda, S. 81 und 83.

stimmungen der  $\text{AgK}\alpha_1$ -Linie von C. D. und D. Cooksey<sup>1)</sup>, Bearden<sup>2)</sup>, v. Zeipel<sup>3)</sup> und Berger<sup>3)</sup> ergeben auch niedrigere Werte. Darum scheint es von Interesse zu sein, eine erneuerte Präzisionsmessung der besprochenen Gruppe Rh, Pd und Ag auszuführen.

Die folgende Untersuchung ist mit derselben Apparatur und unter ähnlichen Bedingungen wie bei der obigen Messung der Gitterkonstante von Quarz vorgenommen.

*Ergebnisse.* Tabelle 3 enthält das Resultat der Absolutbestimmungen der  $\alpha_1$ -Linien. Als Gitterkonstante ist in erster Ordnung der Wert  $d = 1797,796$  oder  $\log 2d = 3,5557704$  benutzt; in zweiter Ordnung  $d = 1797,854$  oder  $\log 2d = 3,5557844$ .

Tabelle 3.  $K\alpha_1$ .

Z	Platte	n	$2\varphi_0$	a in mm	$t^0$	$\varphi_{18}$	$\lambda$
45 Rh	SE 56	1	19°38' 4'',8	− 0,2688	17°,7	9°48' 0'',7	612,016
	57	1	34 2,4	+ 0,2562	17,5	47 59,9	612,002
	58	2	39°50' 13'',8	− 0,2601	17,4	Mittel 9°48' 0'',3	612,009
						19°54' 7'',0	612,010
46 Pd	SE 52	1	18°44' 10'',6	− 0,2627	17°,0	9°21' 4'',9	584,242
	53	1	40 14,7	+ 0,2483	17,1	4,1	584,228
	50	2	37°57' 40'',5	− 0,2735	17,2	Mittel 4'',5	584,235
						18°57' 47'',2	584,229
						48,7	584,242
						48,5	584,240
						47,0	584,228
	55	2	42,9	+ 0,2446	16,9		
						Mittel 47'',9	584,235
47 Ag	SE 48	1	17°53' 53'',4	− 0,2760	17°,8	8°55' 53'',3	558,227
	49	1	49 54,4	+ 0,2491	17,6	54,2	558,242
	45	2	36°12' 54'',5	− 0,2888	17,8	Mittel 53'',8	558,235
						18° 5' 20'',9	558,227
						22,1	558,237
						21,6	558,233
						22,7	558,243
	46	2	53,6	− 0,2814	17,5		
	47	2	8 53,9	+ 0,2396	17,4		
	60	2	12 51,9	− 0,2765	18,2		
						Mittel 21'',8	558,235

Die  $\alpha_2$ -Linie ist relativ zur  $\alpha_1$ -Linie gemessen. Die Resultate, ermittelt aus der Differentialform der Braggschen Gleichung

$$\Delta\lambda = 2d \cos \varphi \Delta\varphi,$$

<sup>1)</sup> C. D. u. D. Cooksey, Phys. Rev. **36**, 85, 1930. — <sup>2)</sup> J. A. Bearden, ebenda **43**, 92, 1933. — <sup>3)</sup> Siehe E. Ingelstam, l. c. S. 83.

wo  $\varphi$  das Mittel der Glanzwinkel beider Linien ist und  $\Delta\varphi = a/r$ , sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.  $a$  ist der Linienabstand ( $\alpha_2 - \alpha_1$ ) auf der Platte.

Tabelle 4.  $K\alpha_2$ .

$Z$	Platte	$n$	$a$ in mm	$\lambda$	$\lambda$
45 Rh	SE 56	1	0,5537	4,363	616,365
	57	1	0,5531	4,356	
	58	2	1,1575	4,349	
				4,356	
46 Pd	SE 52	1	0,5556	4,380	588,612
	53	1	0,5545	4,374	
	50	2	1,1608	4,387	
	51	2	1,1555	4,367	
	54	2	1,1589	4,379	
	55	2	1,1568	4,372	
				4,377	
47 Ag	SE 48	1	0,5568	4,397	562,638
	49	1	0,5557	4,402	
	45	2	1,1636	4,420	
	60	2	1,1565	4,392	
				4,403	

Tabelle 5 gibt eine Zusammenfassung der  $\lambda$ -Werte nebst den entsprechenden Rydberg-Frequenzen. Für die Rydbergsche Konstante ist der Paschensche Wert  $\log R = 5,0403531$  benutzt.

Tabelle 5. Zusammenstellung der Resultate.

Linie	$\lambda$	$\nu/R$	$\sqrt{\nu/R}$	Linie	$\lambda$	$\nu/R$	$\sqrt{\nu/R}$
Rh $K\alpha_2$	616,365	1478,46	38,4508	Pd $K\alpha_1$	584,235	1559,77	39,4939
Rh $K\alpha_1$	612,009	1488,98	38,5873	Ag $K\alpha_2$	562,638	1619,64	40,2447
Pd $K\alpha_2$	588,612	1548,17	39,3468	Ag $K\alpha_1$	558,235	1632,41	40,4031

Eine Übersicht über die von verschiedenen Forschern gefundenen  $K\alpha$ -Wellenlängen der Gruppe Rh, Pd, Ag findet sich in der Tabelle 6.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung dürften einen Maximalfehler von  $\pm 0,02$  X-E. enthalten. Sie zeigen auch eine gute Übereinstimmung mit den von mehreren Forschern erhaltenen Werten. Die besprochene Annahme von Ingelstam scheint auch bestätigt zu sein.

Endlich ist das Resultat einer Berechnung des Brechungsexponenten ( $\mu$ ) in Quarz für die betreffenden Wellenlängen — auch für Mo  $K\alpha_1$  — in der Tabelle 7 zu sehen ( $\delta = 1 - \mu$ ;  $\varphi_n$  = Glanzwinkel für dieselbe Spektrallinie in verschiedenen Ordnungen).



Tabelle 6. Vergleich mit früheren Messungen.

Linie	I	II	III	IV	V	VI	VII	Hier
Rh $K \alpha_2$	—	616,371	—	—	—	—	—	616,365
Rh $K \alpha_1$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 612,023^1) \\ 612,036^2) \end{array} \right.$	—	—	—	—	[611,997]	612,009
Pd $K \alpha_2$	588,632	—	—	—	—	—	—	588,612
Pd $K \alpha_1$	$\left\{ \begin{array}{l} 584,266^1) \\ 584,263^2) \end{array} \right.$	—	—	—	—	—	[584,219]	584,235
Ag $K \alpha_2$	562,669	—	—	—	—	—	—	562,638
Ag $K \alpha_1$	$\left\{ \begin{array}{l} 558,277^1) \\ 558,260^2) \end{array} \right.$	—	558,255	558,225	558,223	558,237	[558,241]	558,235

I: G. Kellström, ZS. f. Phys. **41**, 516, 1927. — II: F. Enger, ebenda **46**, 826, 1928. — III: J. A. Bearden, l. c. — IV: E. v. Zeipel, siehe Ingelstam, l. c. — V: G. Berger, siehe Ingelstam, l. c. — VI: C. D. u. D. Cooksey, l. c. — VII: Diese Werte wurden von Ingelstam (l. c.) als die aus dem ihm vorliegenden Material zuverlässigsten angenommen.

Tabelle 7 ( $\lambda$  in X-E.).

Linie	$n$	$q_n$	$\delta_{\text{exp}} \cdot 10^6$	$\delta_{\text{theor}} \cdot 10^6$	$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^{12}$
Mo $K \alpha_1$	1	11° 21' 12",4			
	2	23 11 7,7	1,66		
	3	36 11 48,4	1,63	1,80	3,28
Rh $K \alpha_1$	1	9 48 0,3			
	2	19 54 7,0	1,20	1,35	3,21
Pd $K \alpha_1$	1	9 21 4,5			
	2	18 57 47,9	1,19	1,23	3,49
Ag $K \alpha_1$	1	8 55 53,8			
	2	18 5 21,8	1,08	1,12	3,45

Da der wahrscheinliche Fehler der experimentell erhaltenen  $\delta$ -Werte ziemlich groß ist, kann man annehmen, daß diese Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretisch berechneten übereinstimmen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, möchte ich auch an dieser Stelle für stetes Interesse und immer großes Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, April 1937.

<sup>1)</sup> Erster Ordnung. — <sup>2)</sup> Zweiter Ordnung.

## Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung optisch sensibilisierter Halogensilberschichten bei tiefer Temperatur.

Von **Georg Ungar** in Brünn.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1937.)

Durch Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  wird die spektrale Empfindlichkeitskurve optisch sensibilisierter Halogensilberschichten für jeden Sensibilisierungsfarbstoff verschieden beeinflusst. Bei manchen Sensibilisatoren, besonders Eosin und Pinachromviolett, verschwindet bei tiefer Temperatur die Empfindlichkeit im langwelligen Gebiet fast vollständig, während in anderen Fällen, z. B. bei Verwendung von Pinacyanol als Sensibilisator, die Rotempfindlichkeit durch die Abkühlung nicht viel stärker herabgesetzt wird als die Blauempfindlichkeit.

Die in der Literatur vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich zum größten Teil nur mit der natürlichen Empfindlichkeit der Silberhalogenide im blauen und violetten Spektralgebiet<sup>1)</sup>. Sheppard und Mitarbeiter<sup>2)</sup> haben zwar bei panchromatischen Platten auch die durch Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  verursachte Empfindlichkeitsabnahme im blauen und roten Spektralbereich verglichen, sie haben aber nur die Empfindlichkeiten in zwei größeren, durch Farbfilter isolierten Spektralgebieten gemessen und nicht die Empfindlichkeitsverteilung im ganzen sichtbaren Spektrum bestimmt. Auch sonst sind keine Messungen von spektralen Empfindlichkeitskurven bei tiefer Temperatur bekannt.

Im folgenden wird eine Reihe von Versuchen beschrieben, in welchen die spektrale Empfindlichkeitsverteilung angefärbter photographischer Schichten bei  $-180^{\circ}$  bestimmt wurde. Bei diesen Untersuchungen wurde das Spektrum einer Bogenlampe, unterteilt in Streifen abgestufter Belichtungszeit, auf photographische Schichten abgebildet, die sich in einem Gefäß mit flüssiger Luft befanden.

*Versuchsanordnung.* Die photographischen Schichten, Papiere oder Filme in der Größe  $6 \times 9$  cm, wurden an einem Kartonzylinder mit Holzgriff befestigt und in ein zylindrisches Dewar-Gefäß eingetaucht. Das Dewar-Gefäß, dessen Innendurchmesser 6 cm, und dessen Höhe 15 cm betrug, war mit einem 5 mm breiten, vertikalen unversilberten Sichtstreifen versehen. Durch diesen Sichtstreifen, der dabei als Blende diente, wurde auf der lichtempfindlichen Schicht das Prismenspektrum einer starken

<sup>1)</sup> Vgl. F. Luft, Photogr. Korresp. **69**, 161, 1934; S. E. Sheppard, ZS. f. wiss. Photogr. **35**, 15, 1936. — <sup>2)</sup> S. E. Sheppard, E. P. Wightman, P. F. Quirk, Journ. phys. Chem. **37**, 817, 1934.

Bogenlampe abgebildet. In den Strahlengang war ein Didymglas mit einem starken Absorptionsstreifen von 575 bis 590 m $\mu$  eingeschaltet; mit Hilfe dieser Absorptionslinie und einer Bandenkante des Bogenlampenspektrums konnte die Wellenlängenskala für jedes Spektrogramm festgelegt werden.

Der Kartonzylinder mit dem Aufnahmемaterial war im Dewar-Gefäß drehbar. So konnten verschiedene parallele Streifen des Papiers bzw. Films nacheinander unter den Sichtstreifen geschoben und mit abgestuften Belichtungszeiten exponiert werden. Bei den meisten Versuchen in flüssiger Luft waren die Belichtungszeiten der einzelnen Streifen 2,5, 12, 60 und 300 sec. Die Belichtungszeiten der Vergleichsaufnahmen bei normaler Temperatur, die ebenfalls im Dewar-Gefäß ausgeführt wurden, waren 0,1, 0,5, 2,5, 12, 60 sec.

Bei den Tieftemperaturversuchen waren die Halogensilberschichten vollständig von flüssiger Luft umgeben; es mußten daher zwei Fehlerquellen berücksichtigt werden: einerseits die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung des flüssigen Sauerstoffs auf das latente Bild oder auf den Sensibilisierungsfarbstoff, andererseits die Lichtabsorption der flüssigen Luft. Durch mehrere Kontrollversuche konnte festgestellt werden, daß weder das latente Bild, noch die Sensibilisierungsfarbstoffe von flüssiger Luft irgendwie angegriffen werden. Die Lichtabsorption durch die flüssige Luft kann vernachlässigt werden, da die Schichtdicke zwischen dem lichtempfindlichen Papier und der Wand des Dewar-Gefäßes höchstens 1 bis 2 mm betrug.

*Das photographische Material.* Als Aufnahmемaterial wurde hauptsächlich Gaslicht-Kopierpapier verwendet, und zwar Agfa-Lupex-Papier normaler Gradation. Bei den ersten Versuchen wurden auch selbst hergestellte Papiere verwendet, die mit einer wenig gereiften Bromsilberemulsion überzogen waren. Das Arbeiten mit reinen Bromsilberschichten bietet große Vorteile; ihre natürliche Empfindlichkeit reicht nämlich nur bis 490 m $\mu$ , während das Agfa-Lupex-Papier bei längeren Belichtungszeiten bis 550 m $\mu$  geschwärzt wird. Der Einfluß der Temperatur auf die vom Sensibilisierungsfarbstoff herrührende Empfindlichkeit konnte daher bei den selbst gegossenen Bromsilberpapieren viel deutlicher beobachtet werden. Andererseits ist die Herstellung von photographischen Schichten auf Papier ohne die notwendigen technischen Einrichtungen sehr mühsam und liefert nicht immer fehlerfreies Material. Mit Rücksicht darauf wurde nur mehr mit den käuflichen Papieren gearbeitet, nachdem sich bei einigen Vorversuchen gezeigt hatte, daß das Verhalten beider Materialien im Prinzip gleichartig und nur quantitativ verschieden ist.

Zur Sensibilisierung wurden folgende Farbstoffe verwendet: Pinacyanol, Pinachromviolett, Pinachromblau, Pinachrom, Pinaflavol und Eosin. Die Papiere wurden nach der üblichen Vorschrift  $1\frac{1}{2}$  min in einer Farbstofflösung von einer Konzentration der Größenordnung  $1:10^5$  gebadet. Die Konzentration der Sensibilisierungsbäder wurde in einigen Versuchsreihen variiert, aber bloß in den Grenzen  $\frac{1}{2}:10^5$  bis  $4:10^5$ . Nur Eosin wurde vielfach in einer Verdünnung von  $1:10^4$  verwendet. Bei höheren Konzentrationen der Farbstoffbäder trat nämlich leicht Schleierbildung ein, bei geringerer Konzentration war die erreichte optische Empfindlichkeit<sup>1)</sup> zu gering.

*Kontrollversuche.* Sheppard, Wightman und Quirk (a. a. O.) geben an, daß das in flüssiger Luft enthaltene Ozon die Sensibilisierungsfarbstoffe angreift, so daß bei Verwendung von flüssiger Luft als Kühlmittel die Rotempfindlichkeit panchromatischer Platten merklich stärker herabgesetzt wird, als beim Arbeiten mit flüssigem Stickstoff. Sie beobachteten auch, daß die Färbung der panchromatischen Wratten-Platten schon deutlich ausbleicht, wenn man die Platten einige Zeit in die von der flüssigen Luft aufsteigenden Dämpfe hält.

Als Kontrollversuch wurden deshalb einerseits sensibilisierte Schichten 15 min lang im Dunkeln in flüssiger Luft gehalten und dann bei normaler Temperatur belichtet, andererseits bei Zimmertemperatur exponierte Papiere ebenfalls 15 min in flüssiger Luft gelassen. Bei beiden Versuchsreihen zeigte sich keinerlei Abnahme der Empfindlichkeit.

Außerdem wurde untersucht, ob die Farbe der sensibilisierten Schichten durch Eintauchen in flüssige Luft beeinflußt wird. Ein Ausbleichen der Färbungen konnte nicht beobachtet werden. Mit Eosin gefärbte Halogensilber-Gelatineschichten oder Filtrierpapier, ebenso wie alkoholische Eosinlösungen werden allerdings beim Eintauchen in flüssige Luft gelb. Diese Farbenänderung ist aber vollkommen reversibel und beruht nicht auf der Zerstörung des Farbstoffs, sondern auf einer Änderung seiner spektralen Absorption.

*Versuchsergebnisse.* Fig. 1 zeigt zwei Spektrogramme auf unsensibilisiertem Agfa-Lupex-Papier. Die untere Aufnahme, mit den Belichtungszeiten 0,1 bis 60 sec, wurde bei normaler Temperatur hergestellt, die obere, mit den Belichtungszeiten 2,5 sec bis 5 min, bei  $-180^0$ . Der in flüssiger

<sup>1)</sup> Als „optische Empfindlichkeit“ bezeichnet Sheppard die durch optische Sensibilisierung hervorgerufene Empfindlichkeit des Halogensilbers im langwelligen Spektralgebiet im Gegensatz zu „natürlichen“ Empfindlichkeit im Blau und Violett.



Luft 2,5 sec lang exponierte Streifen zeigt ebenso wie der bei Zimmer-temperatur 0,1 sec belichtete eine gerade merkliche Schwärzung. An der Verschiebung der Schwärzungsschwelle gemessen, ist also durch die Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  die Empfindlichkeit auf  $\frac{1}{25}$  des normalen Wertes herabgesetzt worden<sup>1)</sup>, was gut mit den Werten von Sheppard, Wightman und Quirk (a. a. O.) für unsensibilisierte Platten übereinstimmt.

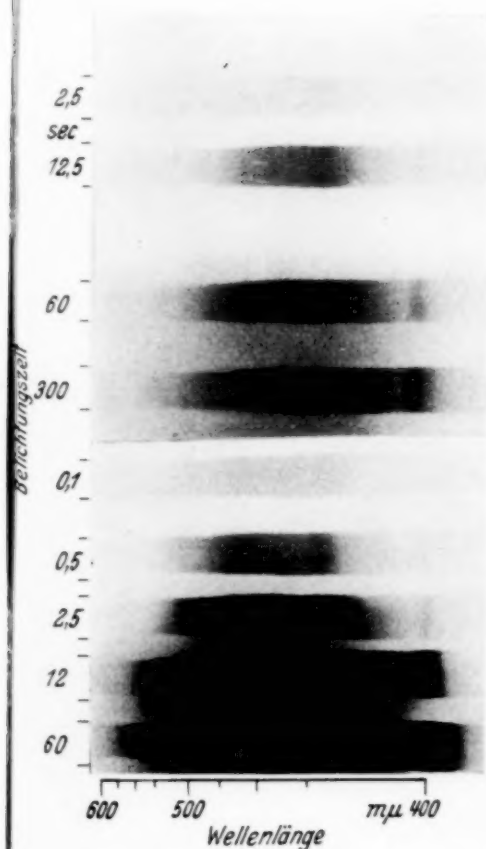


Fig. 1. Spektrogramme auf unsensibilisiertem Agfa-Lupex-Papier. Die untere Aufnahme bei Zimmertemperatur, die obere bei  $-180^{\circ}$ .

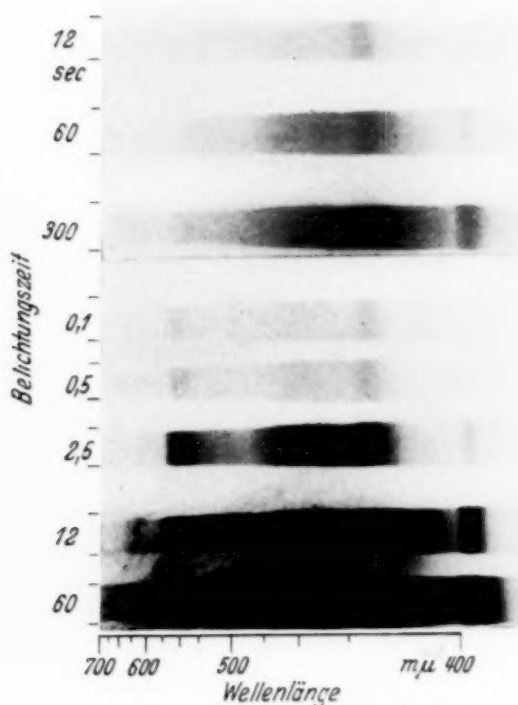


Fig. 2. Wie Fig. 1, jedoch auf Eosin-sensibilisiertem Papier.

Da durch die tiefe Temperatur auch die Gradation stark herabgesetzt wird, erhält man eine viel größere Empfindlichkeitsabnahme, wenn man als Maß für die Empfindlichkeit die zur Erzeugung einer bestimmten stärkeren Schwärzung notwendige Energie verwendet<sup>2)</sup>. Die spektrale Empfindlich-

<sup>1)</sup> Allerdings sind die in flüssiger Luft belichteten Papiere 4 min entwickelt worden (in Metol-Hydrochinon), die Vergleichsaufnahmen aber nur 2 min. Die Tieftemperaturspektrogramme waren nach 2 min offensichtlich noch nicht durchentwickelt, während die anderen Aufnahmen auf sensibilisierten Kopierpapieren bei längerer Entwicklung starken Schleier zeigten. — <sup>2)</sup> Vgl. auch S. E. Sheppard, a. a. O.

keitsverteilung des unsensibilisierten Papiers bei  $-180^{\circ}$  weicht, wie aus Fig. 1 ersichtlich, von der normalen nicht merklich ab.

Agfa-Lupex-Papier, das mit Eosin sensibilisiert ist (Fig. 2), zeigt bei  $-180^{\circ}$  fast gar keine Schwärzung im Sensibilisationsbereich von 520 bis 570 m $\mu$ . Während die Blauempfindlichkeit auf schätzungsweise  $1/50$  bis  $1/100$  herabgesetzt ist<sup>1)</sup>, liegt das Verhältnis der Gelbempfindlichkeiten zwischen 1:600 und 1:1200. Bei den oben erwähnten selbst hergestellten AgBr-

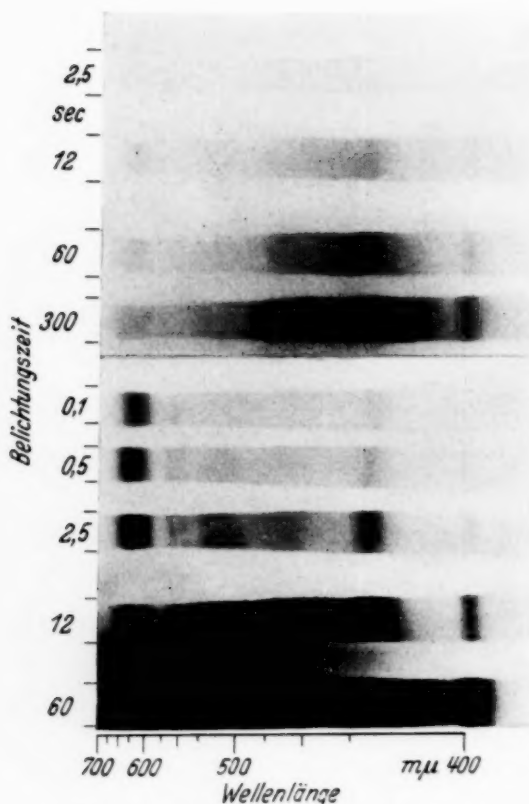


Fig. 3. Wie Fig. 1, jedoch auf Pinachrom-violett-sensibilisiertem Papier.

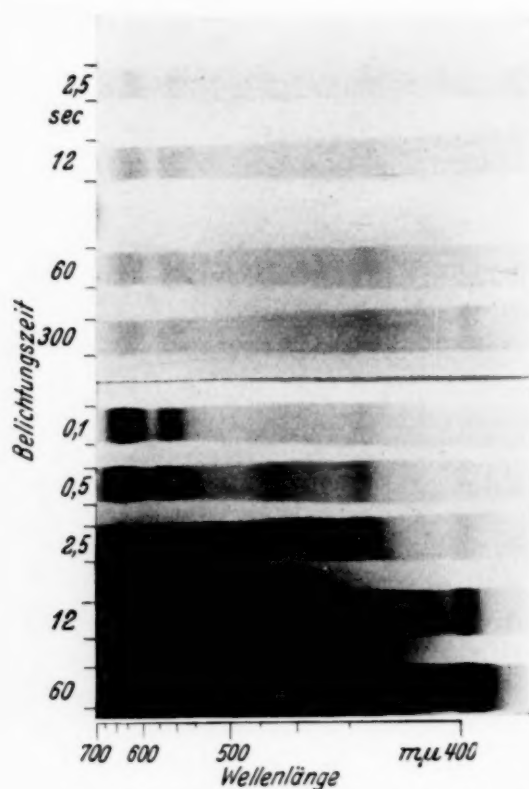


Fig. 4. Wie Fig. 1, jedoch auf Pinacyanol-sensibilisiertem Papier.

Emulsionen wurde bei Sensibilisierung mit Eosin die Empfindlichkeit für Wellenlängen über 490 m $\mu$  durch Abkühlen auf  $-180^{\circ}$  vollständig aufgehoben.

Auch bei Verwendung von Pinachromviolett als Sensibilisator (Fig. 3) wird durch Temperaturerniedrigung die Empfindlichkeit im langwelligen Spektralbereich viel stärker herabgesetzt als im Gebiet der Eigenempfindlichkeit des Halogensilbers. Die Spektrogramme auf Pinacyanol-behandeltem Papier, die in Fig. 4 wiedergegeben sind, zeigen dagegen ein Beispiel einer

<sup>1)</sup> Der Streifen mit 2,5 sec Belichtungszeit wurde in flüssiger Luft überhaupt nicht geschwärzt, der 12 sec-Streifen aber stärker als der  $1/10$ -sec-Streifen bei Zimmertemperatur.

optisch sensibilisierten Schicht, bei der die spektrale Empfindlichkeitsverteilung viel weniger temperaturabhängig ist als bei Verwendung von Eosin oder Pinachromviolett. Die Gradation des Tieftemperatur-Spektrogramms ist aber in diesem Falle so gering, daß man aus der Aufnahme nicht ersehen kann, ob die Gelb-Rot-Empfindlichkeit nur im gleichen Verhältnis herabgesetzt ist, wie die Blau-Violett-Empfindlichkeit oder 5- bis 25 mal stärker.

Die übrigen untersuchten Sensibilisierungsfarbstoffe Pinachromblau, Pinachrom und Pinaflavol sind in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der optischen Empfindlichkeit der damit sensibilisierten Schichten zwischen Pinachromviolett und Pinacyanol einzureihen. Der Temperatureinfluß ist übrigens in allen Fällen von der Konzentration des Sensibilisierungsbades abhängig; die Empfindlichkeit im langwelligen Gebiet ist bei tiefer Temperatur um so stärker herabgesetzt, je größer die Verdünnung des Sensibilisators war.

*Beobachtungen an Eosinsilber und salicylsaurem Silber.* Es sei hier noch erwähnt, daß auch der Versuch gemacht wurde, den Einfluß der Temperatur auf die Farbenempfindlichkeit des salicylsauren Silbers und des Eosinsilbers zu bestimmen. Bei normaler Temperatur beträgt die Gesamtempfindlichkeit des salicylsauren Silbers ungefähr  $\frac{1}{10}$  von der des Gaslichtpapiers, seine spektrale Empfindlichkeit reicht bis 600 m $\mu$ . Das Eosinsilber ist im blauen Spektralbereich fast unempfindlich, im Gebiet von 550 bis 590 m $\mu$  aber fast so empfindlich wie das Silbersalicylat<sup>1)</sup>.

Durch Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  wurde die Empfindlichkeit dieser beiden Silbersalze so stark herabgesetzt, daß auch eine Exposition von 15 min im direkten, unzerlegten Licht der Bogenlampe keine entwickelbare Schwärzung hervorrief, während beim salicylsauren Silber bei Zimmertemperatur unter sonst gleichen Bedingungen schon eine Belichtungszeit von  $\frac{1}{10}$  sec ausreichte. Danach beträgt die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze des Eosins und der Salicylsäure bei  $-180^{\circ}$  weniger als den 10000. Teil des normalen Wertes, wenn sie nicht überhaupt verschwunden ist. Bei Kühlung mit fester Kohlensäure zeigte Eosinsilber wenig herabgesetzte Gesamtempfindlichkeit und die normale spektrale Empfindlichkeitsverteilung.

*Zusammenfassung.* Bei allen untersuchten Sensibilisatoren ist bei  $-180^{\circ}$  die Empfindlichkeit der damit behandelten Halogensilberschichten im langwelligen Spektralgebiet stärker herabgesetzt als im Bereich der Eigenempfindlichkeit des Halogensilbers. Mit Eosin oder Pinachromviolett

<sup>1)</sup> Vgl. G. Ungar, ZS. f. wiss. Photogr. **33**, 123, 1934.

sensibilisierte Schichten verlieren bei tiefer Temperatur ihre optische Empfindlichkeit sogar fast ganz; die spektrale Absorption des Sensibilisierungsfarbstoffs wird aber nur im Falle des Eosins durch die Temperaturerniedrigung beeinflusst. Man kann daher annehmen, daß die Energieabgabe vom Sensibilisator an das Halogensilber durch die Abkühlung noch wesentlich stärker beeinflusst wird als die Bildung des latenten Bildes. Diese starke Temperaturabhängigkeit der Sensibilisatorwirkung spricht wohl mehr für die Hypothese von J. Franck<sup>1)</sup>, wonach die an Halogensilberkörnchen adsorbierten Farbstoffmoleküle die aufgenommene Lichtenergie durch „Stöße zweiter Art“ an das Halogensilber weitergeben, als für die Annahme Sheppards<sup>2)</sup>, daß durch das absorbierte Licht aus den Farbstoffmolekülen Elektronen abgespalten werden, die dann Silberionen im Halogensilberkristall neutralisieren.

Sheppard, Wightman und Quirk (a. a. O.) haben beobachtet, daß die Rotempfindlichkeit panchromatischer Platten durch Abkühlung auf  $-180^{\circ}$  nicht viel stärker herabgesetzt wird als die Blau-Violett-Empfindlichkeit. Diese Abweichung von den oben wiedergegebenen Versuchsergebnissen dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die genannten Autoren nur mit einer Plattensorte „Wratten panchromatic“ gearbeitet haben, die wohl zufällig mit einem weniger temperaturempfindlichen Farbstoff bzw. einem Farbstoffgemisch sensibilisiert ist. Außerdem verwenden sie ein etwas anderes Maß für die Empfindlichkeit, nämlich die Größe  $10/J$ , worin  $J$  die Hurter-Driffieldsche Inertia vorstellt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. E. Lohr für sein förderndes Interesse sowie für die Überlassung der Hilfsmittel des physikalischen Instituts meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Brünn, Physikal. Institut der Deutschen Technischen Hochschule,  
April 1937.

---

<sup>1)</sup> J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 264, 1922. — <sup>2)</sup> Sheppard, Wightman, Quirk, a. a. O.



# Eine neue Behandlung der Austauscherscheinung.

Von **Hermann Ostertag** in Rostock.

(Eingegangen am 27. Mai 1937.)

Es wird ein Verfahren angegeben, so allgemein, daß jedes Austauschproblem damit erfaßt wird, dabei so einfach, daß mancherlei Antworten sofort abzulesen sind.

## 1. Ursprung der Methode.

Die „Zweite Quantelung“ lehrt<sup>1)</sup>, den Umweg der gruppentheoretischen Behandlung des Fermischen Mehrkörperproblems über das Äquivalenzverbot zu vermeiden. Gegenüber anderen Möglichkeiten<sup>2)</sup>, die volle Theorie der Vertauschungen (symmetrische Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}_n$ ) auf die erlaubten Teile zu beschränken, genießt sie den Vorzug einer mathematischen Geschlossenheit, welche zu einer vollständigen Analyse anreizen mag.

Ausgehend von einer Arbeit von P. Jordan<sup>3)</sup> wurde eine Algebra (hyperkomplexes System) gefunden, welche das dort gestellte, recht allgemeine Austauschproblem zur mathematischen Auflösung bringt. Von der deduktiven Herleitung<sup>4)</sup> dieser „Austauschalgebra“ wird hier abgesehen, vielmehr wird im folgenden, nach entsprechenden Vorbereitungen, das Ergebnis in der derzeit einfachsten Form erläutert (Abschnitt 5). In einer späteren Arbeit wird gezeigt werden, wie von dieser Austauschalgebra ein Schritt bereits vollends hineinführt in die *uneingeschränkten* Zahlssysteme der zweiten Quantelung.

## 2. Die kommutativen Operatoren der zweiten Quantelung.

In der allgemeinen Theorie der zweiten Quantelung wird gezeigt<sup>5)</sup>, daß die Operatoren

$$N_r = a_r^\dagger a_r$$

<sup>1)</sup> P. Jordan und E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928. — <sup>2)</sup> Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 714, 1929; Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929. —

<sup>3)</sup> P. Jordan, ZS. f. Phys. **91**, 284, 1934. In der Folge mit l. c. zitiert. —

<sup>4)</sup> H. Ostertag, Über eine Algebra für die Austauscherscheinung. Erscheint demnächst in der Mathematischen Zeitschrift. Fürderhin als M. zitiert. —

<sup>5)</sup> P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 473, 1927; P. Jordan und E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928.



$\Pi_\varrho$  hat  $\binom{k}{\varrho}$  Summanden, jeder Summand ist ein Produkt aus  $\varrho$  Faktoren  $N_r$ . Insbesondere ist  $\Pi_1 = N$ .

Die  $\Pi_\varrho$  sind symmetrisch in den Niveaunummern  $\dots r \dots s \dots t \dots$ , desgleichen alle Produkte aus den  $\Pi_\varrho$ . Ihre Linearverbindungen spannen eine Unteralgebra  $\{\dots \Pi_\varrho \dots\}$  der  $\{\dots N_r \dots\}$  auf. Man bestätigt die Beziehung

$$\Pi_\varrho \cdot N = \varrho \Pi_\varrho + (\varrho + 1) \Pi_{\varrho+1}, \quad (4)$$

gültig für alle  $\varrho = 0, \dots, k$ , wenn man  $\Pi_{k+1} = 0$  und  $\Pi_0 = 1$  setzt.

$\{\dots \Pi_\varrho \dots\}$  ist vom Grade  $k+1$ . Als Basiselemente werden die  $\Pi_\varrho$  selbst gewählt. (4) reicht aus zur rekursiven Berechnung der ganzen Multiplikationstafel der  $\{\dots \Pi_\varrho \dots\}$ :  $\Pi_\lambda \cdot \Pi_\mu$  sei bekannt:

$$\Pi_\lambda \cdot \Pi_\mu = \sum_{\varrho=0}^k \alpha_\varrho \Pi_\varrho.$$

Man erweitert mit  $N$  und wendet auf beide Seiten (4) an:

$$\Pi_\lambda (\mu \Pi_\mu + (\mu + 1) \Pi_{\mu+1}) = \sum_{\varrho=0}^k \alpha_\varrho (\varrho \Pi_\varrho + (\varrho + 1) \Pi_{\varrho+1})$$

oder

$$\Pi_\lambda \Pi_{\mu+1} = \sum_{\varrho=0}^k \frac{\alpha_\varrho}{\mu+1} \{(\varrho - \mu) \Pi_\varrho + (\varrho + 1) \Pi_{\varrho+1}\}. \quad (5)$$

Kommutative Systeme haben nur eindimensionale Darstellungen. Eine solche, sie sei mit  $\pi_\varrho^i$  bezeichnet ( $i$  die Nummer der Darstellung, falls wir mehrere auffinden), muß nach (4) der Zahlgleichung

$$\pi_\varrho^i \cdot \pi_1^i = \varrho \pi_\varrho^i + (\varrho + 1) \pi_{\varrho+1}^i$$

genügen. (Lies:  $\Pi_\varrho$  äquivalent  $\pi_\varrho^i$  in der  $i$ -ten Darstellung.) Es ist  $\pi_0^i = 1$ , das gibt die Rekursion

$$\pi_{\varrho+1}^i = \frac{1}{\varrho+1} (\pi_1^i - \varrho) \pi_\varrho^i$$

oder

$$\pi_{\varrho+1}^i = \frac{(\pi_1^i - \varrho) (\pi_1^i - \varrho + 1) \dots \pi_1^i}{(\varrho + 1)!}. \quad (6)$$

Nach (4) ist  $\pi_{k+1}^i = 0$ , was von (6) auf  $k+1$  verschiedene Arten erfüllt werden kann:

$$\pi_1^i = 0, 1, 2, \dots, k.$$

$\{\dots \Pi_q \dots\}$  hat nur  $k+1$  Darstellungen, wir haben somit alle gefunden. Wir schreiben:  $\Pi_q$  ist in der  $i$ -ten Darstellung äquivalent

$$\Pi_q \sim \pi_q^i = \begin{pmatrix} i \\ q \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Es werden gesucht  $k+1$  Operatoren  $N(n)$  mit der Eigenschaft

$$N(n) \cdot N = n \cdot N(n). \quad (8)$$

Zunächst betrachten wir die eben gefundenen Darstellungen (7). Hier ist (8) äquivalent

$$N^i(n) \cdot \pi_1^i = n \cdot N^i(n).$$

Fordert man auch, daß  $N(n)$  idempotent sei, bekommt man die Darstellung

$$N^i(n) = \delta_{n,i}. \quad (9)$$

Das führt zur Frage: Kann man in  $\{\dots \Pi_q \dots\}$  Größen finden, welche beim Übergang  $\Pi_q \rightarrow \pi_q^i$  für alle  $i \neq n$  Null werden, für die  $n$ -te Darstellung aber gerade die Eins geben? Das heißt aber, ist jedes der  $k+1$  Gleichungssysteme

$$\delta_{n,i} = \sum_{q=0}^k \alpha_{nq} \pi_q^i$$

lösbar? Ja, denn es ist für alle

$$\text{Det}(\pi_q^i) = \text{Det}\left(\begin{pmatrix} i \\ q \end{pmatrix}\right) = 1.$$

Die gesuchten Größen existieren demnach, wir schreiben:

$$N(n) = \sum \alpha_{nq} \Pi_q.$$

Die  $\alpha_{nq}$  findet man durch den Ansatz

$$N(n) = \sum_{d=0}^{k-n} \beta_d \Pi_{n+d}; \quad \beta_0 = 1.$$

der in der  $n$ -ten Darstellung bereits richtig die 1 gibt. Unter Beachtung von (4) wird aus (8):

$$\sum_{d=0}^{k-n} \{\beta_d (n+d) \Pi_{n+d} + \beta_d (n+d+1) \Pi_{n+d+1}\} = n \cdot \sum_{d=0}^{k-n} \beta_d \Pi_{n+d},$$

woraus man entnimmt:

$$\beta_{d+1} = -\frac{n+d+1}{d+1} \beta_d,$$



und mit  $\beta_0 = 1$ :

$$\beta_d = (-1)^d \binom{n+d}{d}.$$

So haben wir die  $k+1$  gesuchten Größen  $N(n)$  gefunden als

$$N(n) = \sum_{d=0}^{k-n} (-1)^d \binom{n+d}{d} \Pi_{n+d}. \quad (10)$$

Es sind die primitiven idempotenten Größen der  $\{\dots \Pi_q \dots\}$  und erzeugen deren eindimensionale Darstellungen (7).

Es werde die Spur der  $N(n)$  innerhalb  $\{\dots N_r \dots\}$  berechnet. Zuerst rechnet man

$$\Pi_q \cdot P_\sigma^i = \binom{\sigma}{q} P_\sigma^i$$

und bildet

$$N(n) \cdot P_\sigma^i = \sum_{d=0}^{k-n} (-1)^d \binom{n+d}{d} \Pi_{n+d} P_\sigma^i = \sum_{d=0}^{k-n} (-1)^d \binom{n+d}{d} \binom{\sigma}{n+d} P_\sigma^i.$$

Das gibt nur für  $d=0$ ,  $\sigma=n$  etwas von Null verschiedenes:

$$N(n) P_n^i = \delta_{nn} P_n^i,$$

oder:  $N(n)$  reproduziert gerade alle  $P_n^i$ . Es gibt aber  $\binom{k}{n}$  verschiedene  $P_n^i$ , also ist in  $\{\dots N_r \dots\}$ :

$$\text{Spur } N(n) = \binom{k}{n}.$$

### 3. Das vorgelegte Mehrelektronenproblem.

Dieses soll neben der Spinentartung keine weitere Entartung haben. Die Energie eines solchen Systems ist<sup>1)</sup>

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H_1, \\ H_0 &= \sum_r W_r^0 (N_{r_1} + N_{r_2}), \\ H_1 &= \sum_{\substack{rr'tt' \\ q,q'}} H_{rr'tt'} a_{rq}^\dagger a_{r'q'}^\dagger a_{t'q} a_{tq}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Es sind  $k$  Energiestufen vorgegeben, jede kann mit 0, 1 oder 2 Elektronen besetzt sein.  $H_0$  ist die ungestörte Energie. Diese ist entartet;  $H_1$  gibt zu einer Störungsrechnung Anlaß.

<sup>1)</sup> P. Jordan, l. c.

Wir greifen einen beliebigen Zustand des Systems heraus. Kann man einen Operator finden, welcher diesen sowie die mit ihm entarteten Zustände reproduziert, alle anderen annulliert? Nach (10) bilden wir für jede Energiestufe:

$$\begin{aligned} N_r(0) &= 1 - (N_{r_1} + N_{r_2}) + N_{r_1} N_{r_2}, \\ N_r(1) &= N_{r_1} + N_{r_2} - 2 N_{r_1} N_{r_2}, \\ N_r(2) &= N_{r_1} N_{r_2}. \end{aligned}$$

Dann ist der fragliche Operator

$$U(\lambda_1 \dots \lambda_r \dots \lambda_k) = \prod_r N_r(\lambda_r), \quad (12)$$

wo  $\lambda_r = 0, 1$  oder  $2$  ist, je nachdem die Stufe  $r$  frei, mit einem oder zwei Elektronen besetzt ist. Die Störungstheorie verlangt,  $\bar{H}_1 = U H_1 U$  auszurechnen. Man braucht die Regeln<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} N_{r\varrho} &= a_{r\varrho}^\dagger a_{r\varrho}, \\ a_{r\varrho}^\dagger a_{t\tau} + a_{t\tau}^\dagger a_{r\varrho} &= \delta_{rt} \cdot \delta_{\varrho\tau}, \\ a_{r\varrho} a_{t\tau} + a_{t\tau} a_{r\varrho} &= 0. \end{aligned}$$

Daraus folgen Beziehungen wie  $a_{r\varrho}^2 = 0$ ,  $a_{r\varrho}^{\dagger 2} = 0$ , weiter:

$$\begin{aligned} N_{r\varrho} a_{r\varrho}^\dagger &= a_{r\varrho}^\dagger; & a_{r\varrho}^\dagger N_{r\varrho} &= 0; \\ N_{r\varrho} a_{r\varrho} &= 0; & a_{r\varrho} N_{r\varrho} &= a_{r\varrho}. \end{aligned}$$

Was geschieht mit dem einzelnen Glied beim Übergang  $H_1 \rightarrow \bar{H}_1$ ? Der Zahlfaktor  $H_{rr'tt'}$  werde weggelassen. Zunächst die beiden ersten Faktoren für sich:  $a_{r\varrho}^\dagger a_{r'\varrho'}$ , wobei man sich beschränkt auf  $\varrho = 1$ . Was gibt die Multiplikation mit  $N_r(\lambda_r)$ ? Sie trifft nur Faktoren mit  $r\varrho, r\varrho'$ . Die anderen (mit einem Index  $r' \neq r$ ) werden mit  $|\text{---}|$  angedeutet. Man hat die Fälle

$$N_r(\lambda_r) \cdot a_{r_1}^\dagger \cdot |\text{---}|; \quad N_r(\lambda_r) a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger$$

und errechnet:

$$\left. \begin{aligned} N_r(0) \cdot a_{r_1}^\dagger \cdot |\text{---}| &= 0, \\ N_r(0) a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger &= 0, \\ N_r(1) a_{r_1}^\dagger \cdot |\text{---}| &= a_{r_1}^\dagger \cdot |\text{---}| (1 - N_{r_2}), \\ N_r(1) a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger &= 0, \\ N_r(2) a_{r_1}^\dagger \cdot |\text{---}| &= a_{r_1}^\dagger N_{r_2}, \\ N_r(2) a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger &= a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

<sup>1)</sup> Jordan, l. c.

$N_r(0)$  ist damit schon erledigt. Für  $N_r(1)$ ,  $N_r(2)$  untersuchen wir das zweite Paar, wo folgende Möglichkeiten bestehen:

$$|-| \cdot a_{r_1}; \quad a_{r_1} \cdot |-|; \quad a_{r_2} \cdot |-|; \quad a_{r_2} a_{r_1},$$

also:

$$\left. \begin{aligned} |-| \cdot a_{r_1} \cdot N_r(1) &= (1 - N_{r_2}) \cdot |-| \cdot a_{r_1}, \\ a_{r_1} \cdot |-| N_r(1) &= (1 - N_{r_2}) \cdot a_{r_1} \cdot |-|, \\ a_{r_2} |-| N_r(1) &= (1 - N_{r_1}) a_{r_2} \cdot |-|, \\ a_{r_2} a_{r_1} N_r(1) &= 0; \\ |-| a_{r_1} \cdot N_r(2) &= N_{r_2} \cdot |-| a_{r_1}, \\ a_{r_1} |-| N_r(2) &= N_{r_2} \cdot a_{r_1} \cdot |-|, \\ a_{r_2} |-| N_r(2) &= N_{r_1} \cdot a_{r_2} |-|, \\ a_{r_2} a_{r_1} N_r(2) &= a_{r_2} a_{r_1}. \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

(13) und (13a) aneinandergerückt gibt für  $N_r(1)$ :

$$N_r(1) a_{r_1}^\dagger \cdot |-| \cdot |-| a_{r_1} N_r(1) = a_{r_1}^\dagger \cdot |-| \cdot |-| a_{r_1} \cdot (1 - N_{r_2}), \quad (14_1)$$

$$N_r(1) a_{r_1}^\dagger \cdot |-| \cdot a_{r_1} |-| \cdot N_r(1) = a_{r_1}^\dagger \cdot |-| a_{r_1} |-| (1 - N_{r_2}), \quad (14_2)$$

$$N_r(1) a_{r_1}^\dagger \cdot |-| \cdot a_{r_2} \cdot |-| \cdot N_r(1) = a_{r_1}^\dagger |-| a_{r_2} |-|, \quad (14_3)$$

und für  $N_r(2)$ :

$$N_r(2) a_{r_1}^\dagger |-| |-| a_{r_1} \cdot N_r(2) = a_{r_1}^\dagger |-| |-| a_{r_1} \cdot N_{r_2}, \quad (15_1)$$

$$N_r(2) a_{r_1}^\dagger |-| a_{r_1} |-| N_r(2) = a_{r_1}^\dagger |-| a_{r_1} |-| N_{r_2}, \quad (15_2)$$

$$N_r(2) a_{r_1}^\dagger |-| a_{r_2} |-| N_r(2) = 0, \quad (15_3)$$

$$N_r(2) a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger a_{r_2} a_{r_1} N_r(2) = a_{r_1}^\dagger a_{r_2}^\dagger a_{r_2} a_{r_1}, \quad (15_4)$$

alles übrige gibt 0, und wird nicht angeschrieben. Angemerkt werde, daß man in beiden Paaren zugleich, Faktor und  $|-|$  vertauschen darf (die einzelne Vertauschung gibt Multiplikation mit  $-1$ ).

Man findet:  $\overline{\overline{H}}_1$  besteht aus drei Teilen,  $C$ ,  $A_E$  und  $A$ .

(14<sub>1</sub>), (15<sub>1</sub>) und (15<sub>4</sub>) geben zusammen

$$C = \frac{1}{2} U \sum_{\substack{k \neq l \\ q, q'}} H_{klkl} a_{kq}^\dagger a_{lq'}^\dagger a_{lq} a_{kq} \cdot M_{k\tilde{q}}(\lambda_k) \cdot M_{k\tilde{q}'}(\lambda_l) \cdot U,$$

wobei  $M_{k\tilde{q}}(\lambda_k) = \delta_{1;\lambda_k} (1 - N_{k\tilde{q}}) + \delta_{2;\lambda_k} N_{k\tilde{q}}$  ist.  $\tilde{q}$  bedeutet 2, wenn  $q = 1$  ist und umgekehrt.

(14<sub>2</sub>) und (15<sub>2</sub>) geben

$$A_E = \frac{1}{2} U \sum_{\substack{k \neq l \\ q}} H_{klkl} a_{kq}^\dagger a_{lq}^\dagger a_{kq} a_{lq} \cdot M_{k\tilde{q}}(\lambda_k) M_{l\tilde{q}}(\lambda_l) \cdot U,$$

und endlich (14<sub>3</sub>) und (15<sub>3</sub>):

$$A = \frac{1}{2} U \sum_{\substack{k \neq l \\ q \neq q'}} H_{kl lk} a_{kq}^{\dagger} a_{lq'}^{\dagger} a_{kq'} a_{lq} \cdot \delta_{1; \lambda_k} \cdot \delta_{1; \lambda_l} \cdot U.$$

$C$  gehört zur Coulombschen Wechselwirkung,  $A_E$  und  $A$  zum Austausch. Es ist nachzutragen, daß ein Glied  $a_{r_1 q}^{\dagger} a_{r_2 q'}^{\dagger} a_{r_1 q'} a_{r_2 q}$  mit  $r \neq r' \neq t \neq t'$  bei  $H_1 \rightarrow \bar{H}_1$  immer 0 gibt:

$$\begin{aligned} N_r(1) \cdot a_{r_1}^{\dagger} | \text{---} | \text{---} | \text{---} | N_r(1) &= a_{r_1}^{\dagger} | \text{---} | \text{---} | \text{---} | (1 - N_{r_2}) N_r(1) \\ &= a_{r_1}^{\dagger} | \text{---} | \text{---} | \text{---} | N_{r_1} (1 - N_{r_2}) \\ &= 0. \end{aligned}$$

Noch einfacher bei  $N_r(2)$ , weil  $a_{r_1 q}^{\dagger} N_r(2) = 0$ . Entsprechendes findet man für  $N_r(0)$ .

$C$  und  $A_E$  liegen ganz im Kommutativen, denn es ist

$$a_{kq}^{\dagger} a_{lq'}^{\dagger} a_{lq} a_{kq} = N_{kq} N_{lq'}; \quad a_{kq}^{\dagger} a_{lq}^{\dagger} a_{kq} a_{lq} = -N_{kq} N_{lq}.$$

Nicht aber  $A$ , von dem auffällt, daß es nur für einfach besetzte Stufen wirksam wird. Diese sind somit die einzig interessierenden.

Wir legen den weiteren Untersuchungen ein System mit  $n$  einfach besetzten Stufen zugrunde.

#### 4. Der Austausch und die Austauschalgebra.

Im eben erwähnten System wird

$$C = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} H_{kl lk} \cdot U;$$

ferner findet man bei Summation über  $q, q'$ :

$$\begin{aligned} J = A_E + A &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} H_{kl lk} U \{ -N_{kq} N_{lq} - N_{k\tilde{q}} N_{l\tilde{q}} \\ &\quad + a_{kq}^{\dagger} a_{l\tilde{q}}^{\dagger} a_{k\tilde{q}} a_{lq} + a_{k\tilde{q}}^{\dagger} a_{lq}^{\dagger} a_{kq} a_{l\tilde{q}} \} \cdot U. \end{aligned}$$

Durch Einführung der Größen

$$\left. \begin{aligned} A_r &= a_{r_1}^{\dagger} a_{r_2} + a_{r_2}^{\dagger} a_{r_1}, \\ B_r &= -i(a_{r_1}^{\dagger} a_{r_2} - a_{r_2}^{\dagger} a_{r_1}), \\ C_r &= N_{r_1} - N_{r_2} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

wird das Austauschglied

$$J = -\frac{1}{4} \sum_{k \neq l} H_{kl lk} U (N_k(1) N_l(1) + A_k A_l + B_k B_l + C_k C_l) \cdot U.$$



Die Analyse dieses Ausdrucks<sup>1)</sup> wird verlangt. Dabei stellt sich heraus, daß  $U$  die Rolle der Eins übernimmt. Das Problem wird zugänglich gemacht durch die Substitutionen

$$\left. \begin{aligned} a_{kl} &= \frac{1}{2} (1 + C_k C_l), \\ \bar{a}_{kl} &= \frac{1}{2} (1 - C_k C_l), \\ b_{kl} &= \frac{1}{2} (A_k A_l + B_k B_l). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$a_{kl}$  und  $\bar{a}_{kl}$  sind idempotent und kommutieren untereinander, während  $b_{kl}^2 = \bar{a}_{kl}$  ist, und die  $b_{kl}$  selbst das Nichtkommutative in den ganzen Kalkül hineinragen. An Rechenregeln seien die wichtigsten erwähnt:

$$\left. \begin{aligned} a_{kl} b_{kl} &= b_{kl} a_{kl} = 0, \\ \bar{a}_{kl} b_{kl} &= b_{kl} \bar{a}_{kl} = b_{kl}, \\ a_{ik} b_{kl} &= b_{kl} \bar{a}_{ik}, \\ \bar{a}_{ik} b_{kl} &= b_{kl} a_{ik}; \end{aligned} \right\} \quad (18a)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{ik} a_{il} + \bar{a}_{ik} \bar{a}_{il} &= a_{kl}, & b_{ik} b_{il} + b_{il} b_{ik} &= b_{kl}, \\ a_{ik} \bar{a}_{il} + \bar{a}_{ik} a_{il} &= \bar{a}_{kl}, \end{aligned} \right\} \quad (18b)$$

Größen mit ziffernfremden Indexpaaren kommutieren. Der Austausch wird jetzt  $J = \sum_{k < l} H_{kllk} J_{kl}$ :

$$J_{kl} = -\frac{1}{2} (1 + A_k A_l + B_k B_l + C_k C_l) = -(a_{kl} + b_{kl}). \quad (19)$$

Die Austauschalgebra, die Algebra eben dieser Größen  $J_{kl}$ , ist homomorph zur symmetrischen Permutationsgruppe  $\mathfrak{S}_n$ . Sie ist isomorph zur Summe derjenigen irreduziblen Ideale der  $\mathfrak{S}_n$ , welche nicht durch das Äquivalenzverbot ausfallen (siehe M., Beziehungen zu Koordinatenraummethode und Pauli-Verbot).

### 5. Die gesuchten Matrixdarstellungen.

Zunächst werden die Darstellungen der Algebra der Größen  $a_{kl}, \bar{a}_{kl}, b_{kl}$  angegeben; die Austauschalgebra dann als Unteralgebra dieser  $\{a_{kl}, \bar{a}_{kl}, b_{kl}\}$  behandelt.

$\{a_{kl}, \bar{a}_{kl}, b_{kl}\}$  ist halbeinfach, wie man beweisen kann, und hat je eine Darstellung vom Grade

$$\binom{n}{0}, \binom{n}{1}, \dots, \binom{n}{\partial} \dots; \quad 0 \leq \partial \leq \frac{n}{2}. \quad (20)$$

<sup>1)</sup> Diese ist durchgeführt in M., hier wird nur das Resultat angegeben.

Alle sind irreduzibel bis auf eine Ausnahme:  $n$  gerade,  $\partial = n/2$ , welche in zwei vom Grade  $\frac{1}{2} \binom{n}{2}$  zerfällt. Jede Darstellung (20) kann mühelos berechnet werden, wie jetzt skizziert wird. (Um der erwähnten Komplikation bei  $\partial = n/2$  auszuweichen, sie ist ganz unwesentlich, wie sich in M. ergibt, möge man an ungerade  $n$  denken.)

Erster Schritt: Man zeichne unter den Indizes  $1, 2, \dots, n$  einen aus, etwa die 1, und bilde die Produkte

$$t(a\ddot{a}) = \sim_{12} \sim_{13} \dots \sim_{1n} \quad \sim = \begin{cases} a \\ \ddot{a} \end{cases} \quad (21)$$

aus  $n-1$  Faktoren  $a_{1k}$  bzw.  $\ddot{a}_{1k}$ . Noch ist alles kommutativ. Es ist  $a_{1k}\ddot{a}_{1k} = 0$ , man erhält  $2^{n-1}$  wechselseitig orthogonale  $t(a\ddot{a})$ . Wegen  $a_{1k} + \ddot{a}_{1k} = 1$  stellen sie eine Zerlegung der Eins vor:

$$1 = \sum_1^{2^{n-1}} t(a\ddot{a}). \quad (22)$$

Wie in M. bewiesen wird, ist das die feinste Zerlegung der Eins (von  $\partial = n/2$  abgesehen), die  $t(a\ddot{a})$  sind irreduzibel.

Eine beliebige Größe  $T$  aus  $\{a_{kl}\ddot{a}_{kl}b_{kl}\}$  wird durch

$$T = (\sum t(a\ddot{a}))T(\sum t(a\ddot{a})) \quad (23)$$

zerlegt in eine Summe über Elemente

$$t(a\ddot{a}b) = \sim_{1i} \dots \sim_{1l} \quad \sim = \begin{cases} a, \\ \ddot{a}, \\ b \end{cases} \quad (24)$$

mit wiederum  $n-1$  Faktoren, deren Reihenfolge jetzt aber im allgemeinen Fall von der natürlichen abweichen wird.

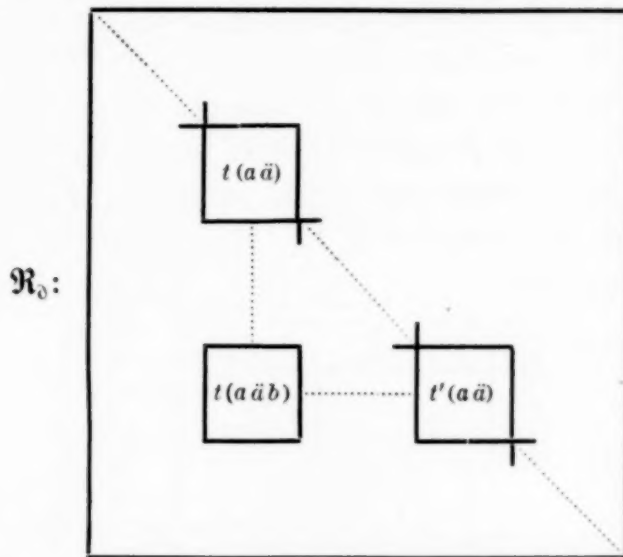
Zur Bestimmung der Darstellung  $\partial$  schreibe man den „Rahmen  $\mathfrak{R}_\partial$ “ mit  $\binom{n}{\partial}^2$  Kästchen an. Die Diagonalkästchen fülle man mit denjenigen  $t(a\ddot{a})$ , welche  $\partial$  oder  $n-\partial$  Faktoren  $\ddot{a}_{1k}$  enthalten. Das sind gerade

$$\binom{n-1}{\partial} + \binom{n-1}{n-\partial} = \binom{n}{\partial}.$$

Dann suche man zu jedem Paar  $t(a\ddot{a}), t'(a\ddot{a})$  aus  $\mathfrak{R}_\partial$  eine Größe  $t(a\ddot{a}b)$  mit den Eigenschaften

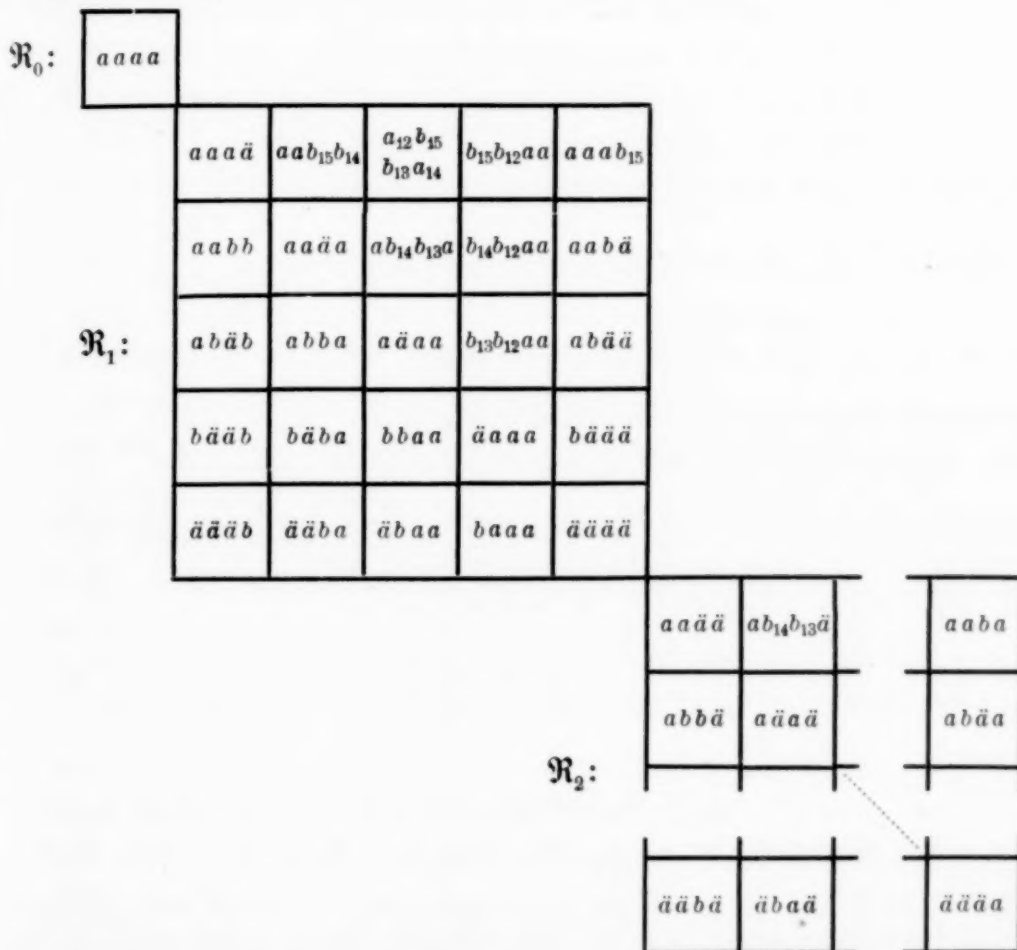
$$t(a\ddot{a}b) \cdot t(a\ddot{a}) = t'(a\ddot{a}) \cdot t(a\ddot{a}b) = t(a\ddot{a}b)$$

und schreibe diese an den in der Figur angedeuteten Platz:



Zu jedem Paar  $t(a\ddot{a})$  aus  $\mathfrak{R}_0$  gibt es ein und nur ein solches  $t(a\ddot{a}b)$ . Man sagt auch,  $t(a\ddot{a}b)$  habe den Linkscharakter  $t'(a\ddot{a})$ , den Rechtscharakter  $t(a\ddot{a})$ .

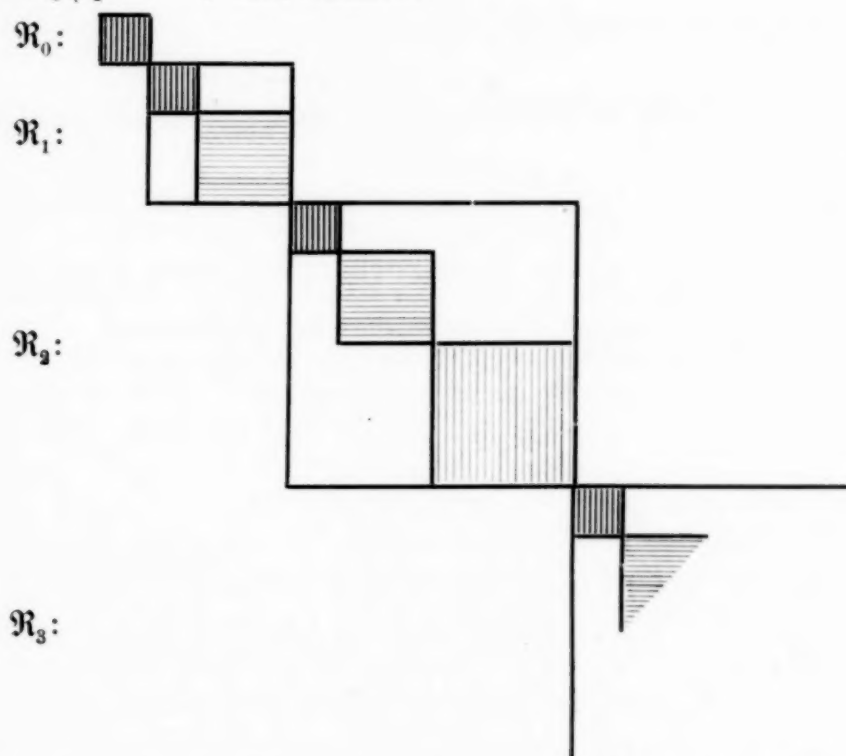
Beispiel.  $n = 5$  (natürliche Indexfolgen 12, 13, ..., 15 werden nicht angeschrieben):







schließt man  $\mathfrak{R}_2 \rightarrow \mathfrak{R}_2^0 + \mathfrak{R}_2^1 + \mathfrak{R}_2^2, \dots, \mathfrak{R}_\delta \rightarrow \mathfrak{R}_\delta^0 + \mathfrak{R}_\delta^1 + \dots + \mathfrak{R}_\delta^\delta, \dots$ , mit  $\mathfrak{R}_0 \simeq \mathfrak{R}_1^0 \simeq \mathfrak{R}_2^0 \dots \simeq \mathfrak{R}_\delta^0 \simeq \dots, \mathfrak{R}_1^1 \simeq \mathfrak{R}_2^1 \dots \simeq \mathfrak{R}_\delta^1 \simeq \dots, \mathfrak{R}_\delta^\delta \simeq \mathfrak{R}_{\delta+1}^\delta \simeq \dots$ , usf., bildlich:



Die gesuchten irreduziblen Darstellungen von  $\{\dots J_{kl} \dots\}$  liegen in den schraffierten Gebieten. Jede Darstellung aus  $\mathfrak{R}_\delta$  tritt auch in allen folgenden Rahmen auf.

Die in M. dargelegte explizite numerische Konstruktion dieser Restdarstellungen macht keinerlei Schwierigkeiten. Dennoch wird man stets danach trachten, mit einer Rechnung möglichst lange in der ersten Stufe des Kalküls zu bleiben, nämlich im Gebiete der  $\{a_{kl}\ddot{a}_{kl}b_{kl}\}$ , wo man am bequemsten rechnet. Oft erst ganz am Schluß wird der Übergang nach der Austauschalgebra vollzogen.

Der eben dargelegte Satz über die Isomorphie, welcher auch in engem Zusammenhang mit der Darstellungstheorie der Drehgruppe steht, liefert so aus der  $\{a_{kl}\ddot{a}_{kl}b_{kl}\}$  die Termsysteme  $(\mathfrak{R}_0, \mathfrak{R}_1^0, \mathfrak{R}_2^0 \dots), (\mathfrak{R}_1^1, \mathfrak{R}_2^1 \dots), (\mathfrak{R}_\delta^\delta, \mathfrak{R}_{\delta+1}^\delta \dots)$ , welche einem Spinimpuls  $s = \frac{n}{2}, s = \frac{n}{2} - 1, s = \frac{n}{2} - \partial$  entsprechen.

Zum Schluß werde zur Illustration eine Charakterenberechnung durchgeführt. Welches sind die irreduziblen Charaktere der Transpositionen  $J_{kl}$ . Da diese untereinander konjugiert sind, besitzen sie die gleichen Spuren und es genügt,  $J_{1l}$  zu betrachten.

Stufe I.  $J_{1l}$  hat in  $\mathfrak{R}_0$  welche Spur? Die erste Gruppe der  $t(a\bar{a})$  in  $\mathfrak{R}_0$  hat  $\partial$  Faktoren  $\bar{a}_{1r}$ , die zweite  $n - \partial$  Faktoren  $\bar{a}_{1r}$ . In wievielen  $t(a\bar{a})$  kommt der Faktor  $a_{1l}$  vor? Soviel es Verteilungen der  $n - 2$  Faktoren  $\bar{a}_{1r}$ ,  $r \neq l$ , auf  $\partial$  bzw.  $n - \partial$  Stellen gibt, also

$$\text{Spur}_{\mathfrak{R}_0}(J_{kl}) = \binom{n-2}{\partial} + \binom{n-2}{\partial-2}.$$

Stufe II. Der erste Repräsentant der zum Termsystem  $s = \frac{n}{2} - \partial$  gehörenden Darstellungen ist die Restdarstellung  $\mathfrak{R}_0^3$ , deren Spur aber ist:

$$\begin{aligned} \text{Spur}_{\mathfrak{R}_0^3}(J_{kl}) &= \text{Spur}_{\mathfrak{R}_0}(J_{kl}) - \text{Spur}_{\mathfrak{R}_{0-1}}(J_{kl}) = \binom{n-2}{\partial} - \binom{n-2}{\partial-1} \\ &\quad + \binom{n-2}{\partial-2} - \binom{n-2}{\partial-3}. \end{aligned}$$

Die Charaktere der Transpositionen  $J_{kl}$  sind also aus jeder Binomialtafel sofort ablesbar. Man rechnet nach, daß sie mit den seit I. Schur bekannten<sup>1)</sup>

$$\chi_{(ik)}^{(\bullet)} = \frac{2(n-2)!(2s+1)}{\left(\frac{n}{2}-s\right)!\left(\frac{n}{2}+s+1\right)!} \left(\frac{n^2}{4} - n + s^2 + s\right)$$

übereinstimmen.

In M. findet man weiteres über die Anwendung der Methode, ihre Eignung wird recht deutlich bei der Behandlung zusammengesetzter Systeme, wo sie ohne Einbuße an Übersicht zur Störungstheorie der chemischen Bindung führt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. P. Jordan, möchte ich für Anregung und Förderung der Arbeit vielmals danken.

Rostock, Institut für Theoretische Physik der Universität.

<sup>1)</sup> W. Heitler, Phys. ZS. **31**, 198, 1930.

Vereiniges I. und II. Physikalisches Institut der Universität Wien.

## Beitrag zum theoretischen Problem der Foucault-Ströme.

Von **Karl Bászel** in Wien.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1937.)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Foucault-Strömen in ruhendem massiven Ferromaterial durch Wechselfelderregung. Theoretisch wird die Maxwell-Thomsonsche Theorie für Ferromagnetische Leiter erweitert. Es wird das schwierige Problem der „örtlichen“ Inkonzistenz der Permeabilität und die „Rückwirkung“ der Foucault-Ströme in Betracht gezogen.

1. *Herleitung der Grundgleichungen.* Die Maxwellschen Hauptgleichungen lauten:

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \sigma \mathfrak{E}, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\mu_0 \mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}.$$

Dabei ist  $\mu_0$  bzw.  $\varepsilon_0$  vom Maßsystem abhängig und bedeutet die Permeabilität bzw. die Dielektrizitätskonstante des leeren Raumes. Im praktischen Maßsystem ist  $\mu_0 = 1,25 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{Voltsec}}{\text{Amperemeter}} \right]$  und  $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12} \left[ \frac{\text{Amperesec}}{\text{Voltmeter}} \right]$ .  $\mu$  bzw.  $\varepsilon$  ist die relative Permeabilität bzw. Dielektrizitätskonstante des Stoffes in bezug auf das Vakuum.

Die Feldgleichungen der Foucault-Ströme in einem massiven Ferromagnetikum lauten mit  $i\omega$  für  $\frac{\partial}{\partial t}$  (das Glied  $\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}$  unterdrückt):

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \sigma \mathfrak{E} = i, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= \operatorname{rot} \frac{i}{\sigma} = -\mu_0 \mu i \omega \mathfrak{H}. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Durch Elimination von  $\mathfrak{H}$  gewinnen wir, wenn  $\mu, \sigma, \omega$  als konstant vorausgesetzt werden, die partielle Differentialgleichung:

$$\nabla^2 i = \mu_0 \mu \sigma i \omega. \quad (2)$$

Wir setzen  $\frac{\mu_0 \mu \sigma \omega}{2} = k^2$ , das im nächsten Abschnitt „Absorptionskoeffizient oder Dämpfungsfaktor“ genannt wird. Also:

$$\nabla^2 i = 2 i k^2 i.$$

Man vereinfache das Problem, indem man den Ursprung des Koordinatensystems in den Mittelpunkt des zu untersuchenden Materials setzt; und die

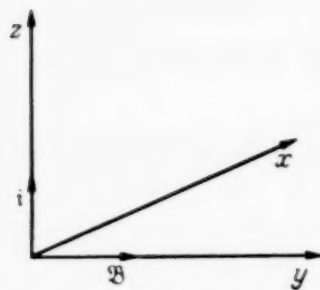


Fig. 1. Das zweckmäßig aufgenommene Koordinatensystem.

Voraussetzung macht, daß  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}(x)$  und  $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}(x)$  Komponente habe. Sei ferner  $\mathfrak{B}$  in  $y$ ,  $i$  in der  $z$ -Richtung.

So wird durch diese Vereinfachung das Problem eindimensional, und wir erhalten durch diese Spezialisierung die totale Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = 2 i k^2 i. \quad (3)$$

Eine allgemeine Lösung ist:

$$i = \mathfrak{A}_1 e^{\alpha x} + \mathfrak{A}_2 e^{-\alpha x},$$

wo  $\alpha = \pm \sqrt{2 i k^2} = \pm k(1 + i)$ ;  $\mathfrak{H}$  wird symmetrisch in  $x$  vorausgesetzt,  $i$  ist demzufolge schiefsymmetrisch, man hat also:  $\mathfrak{A}_1 = -\mathfrak{A}_2 = \mathfrak{A}$  anzusetzen. Das gibt:

$$i = \mathfrak{A} (e^{k(1+i)x} - e^{-k(1+i)x}).$$

Ist  $i_0$  die Foucault-Stromdichte in 0, so ist:

$$i = i_0 \sin k(1 + i) x. \quad (4)$$

Diese Gleichung gibt also die Foucault-Stromdichteverteilung und Phase in einem massiven ferromagnetischen Material.

Nach Hinzufügen des abgespalteten Faktors  $e^{i\omega t}$  und einer leichten mathematischen Umformung wird Gleichung (4)

$$i = i'_0 [e^{kx} \sin(\omega t + kx) - e^{-kx} \sin(\omega t - kx)].$$

Man kann daraus leicht auf die Amplitude und Phase Schlüsse ziehen. Betrachten wir deshalb den ersten Summanden:

$$e^{kx} \sin(\omega t + kx).$$

Er charakterisiert eine Sinuslinie, deren Amplitude exponentiell abklingt und deren Phase proportional der Entfernung vom Rande abnimmt. Die Wellenlänge dieser Schwingung ist  $(2\pi/k)$ , die Geschwindigkeit  $(\omega/k)$ . Mit dieser dringt die Welle gegen das Materialinnere vor. In einem Abstand  $(\pi/k)$  schwingt die Foucault-Stromdichte in Gegenphase zur Randstromdichte. Der zweite Summand ist genau so aufgebaut, hat aber entgegengesetzte Vorzeichen.

Es scheint also, als ob zwei elektrische Wellen auf die Seitenebenen des Materials aufprallen, und unter starken Absorptionserscheinungen gegen die Mitte vordringen. Hier ist die große Wichtigkeit des Absorptionskoeffizienten zu ersehen.



Nach der „idealen“ Maxwell-Thomson'schen Theorie ist der Absorptionskoeffizient  $k^2 = f(\mu, \sigma, \omega)$  konstant, dadurch also eine Ungenauigkeit in Kauf genommen. Es wird nirgends in der Literatur der Foucault-Ströme dieses etwas schwierige Problem der „örtlichen“ und „zeitlichen“ Variation der Permeabilität berücksichtigt. Örtlich, weil die Permeabilität eine Funktion der Feldstärke ist,  $\mu = f(\mathfrak{H})$ . Zeitlich, weil an jeder Stelle die Permeabilität entsprechend dem Momentanwert der Feldstärke schwankt. Dieser letztere Teil des Problems ist bei einer rein periodischen Schwingung mathematisch leicht zu lösen. Darum möchte ich im nächsten Abschnitt hauptsächlich auf die Inkonstanz der räumlichen Permeabilität eingehen. Andererseits ist mir keine Arbeit bekannt, wo die Foucault-Strom-„Rückwirkung“ in Betracht gezogen wird.

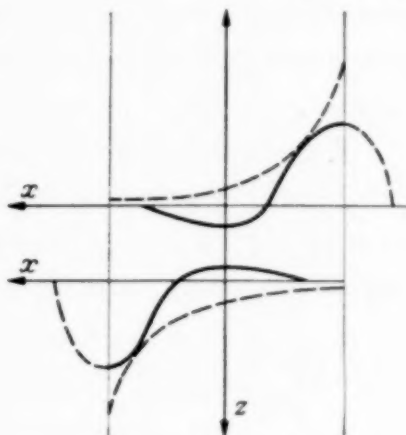


Fig. 2. Die zwei eindringenden elektrischen Wellen.

Nun möchte ich besonders darauf hinweisen, daß es keineswegs angeht, die Foucault-Ströme etwa in Analogie mit den Wirbelströmen oder Sekundärströmen in einem Kurzschlußring zu bringen. Ich möchte dies an einem einfachen Beispiel klarmachen: Der Quotient  $\omega L/R$  ist für einen Kurzschlußring gut definiert; für die Foucault-Ströme aber eine verschwommene Größe, denn hier hat man es nicht mit einem, sondern unendlich vielen in Phase verschobenen Stromfäden zu tun, und man kann somit nicht gut von dem „Widerstand“ und der „Selbstinduktion“ der Foucault-Ströme sprechen.

Das Gebilde der Stromfäden gleicher Phase möchte ich mit dem Wort „Stromschale“ bezeichnen. Die Foucault-Stromfäden sind Orthogonaltrajektorien der magnetischen Kraftlinien, und die gewölbten Begrenzungsflächen der Stromschalen sind Niveaulächen der magnetischen Kraftflußdichte. Man kann also die Lage der Stromschalen zueinander und deren Amplitude etwa so denken, wie die Stromdichteverteilung bei gewöhnlichen Leitern unter Einfluß des Skin-Effektes. Man kann also, ohne der exakten Vorstellung schaden zu wollen, von einem „Foucault-Stromdichte-Skin-Effekt“ sprechen.

Nach Gleichungen (4) ist das Feld  $\mathfrak{H}$  der cosinushyperbolicus-Funktion entsprechend verteilt:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 \operatorname{Co} k(1 + i)x, \quad (5)$$

diese Feldverteilung ist eine natürliche Folgerung der Maxwell-Thomson'schen Theorie. Magnetische und elektrische Feldstärke (Foucault-Strom) sind miteinander streng verknüpft. Bei der strengen Verknüpfung muß man aber auch die magnetische Rückwirkung der Foucault-Ströme in Betracht nehmen.

2. *Behandlung der Grundgleichungen mit Berücksichtigung der Hysteresis. Komplexe Permeabilität.* Eine analytische Formulierung der Hysteresis-erscheinung für Ferromaterial ist wegen der Mehrdeutigkeit des Magnetisierungsvorganges außerordentlich schwierig. Es ist schon seit langem

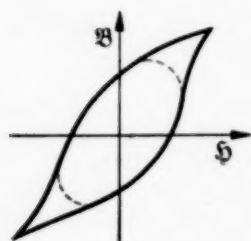


Fig. 3. Die Entartung der Hysteresisschleife zu einer Ellipse.

versucht worden, der Hysteresisschleife eine Gleichung zu geben. Da es nicht leicht möglich ist, eine exakte Lösung zu geben, muß man sich mit einer Näherung begnügen. Eine solche Näherung wäre die Entartung zu einer Ellipse. Um den Vorgang zu vereinfachen, beschränke man sich auf einen quasistationären Zustand und auf einwellige Schwingungen. Da  $H = H_{\max} \cos \omega t$  ein  $B = B_{\max} \cos (\omega t - \delta)$  hervorruft (wo  $\delta$  der Hysteresisphasenwinkel ist, die Phasenverschiebung zwischen der Feldstärke und der Kraftflußdichte), ist aus der Theorie der Schwingungsvorgänge leicht zu ersehen, daß die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} H &= H_{\max} \cos \omega t, \\ B &= B_{\max} \cos (\omega t - \delta) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

eine elliptische Schwingung darstellen, also eine Näherung der Hysteresis-erscheinung sind. Es ist zweckmäßig, diese Gleichungen in komplexer Form zu schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \bar{H} &= H_{\max} e^{i\omega t}, \\ \bar{B} &= B_{\max} e^{i\omega t} \cdot e^{-i\delta} \end{aligned} \right\} \quad (6')$$

Das von der Zeit unabhängige Verhältnis:

$$\bar{\mu} = \frac{\bar{B}}{\bar{H}} = \frac{B_{\max}}{H_{\max}} \cdot e^{-i\delta} = \mu \cdot e^{-i\delta}$$

definiert man als komplexe Permeabilität. So gelangt man also auf einfachem Wege zum Begriff der komplexen Permeabilität, die von Arkadiew<sup>1)</sup> eingeführt wurde.

<sup>1)</sup> W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924; B. Wwedensky, ebenda **34**, 309, 1925.

Bei der so definierten Permeabilität ist ein Umstand bemerkenswert, der noch von keinem der Autoren ins Auge gefaßt wurde. Es ist nämlich  $\delta$  keine Konstante, sondern  $\delta = f(\mathfrak{H})$ . Diese Funktion besitzt entsprechend dem Maximum der Permeabilität auch ein Maximum; es ist, wie Hauffe<sup>1)</sup> gezeigt hat,

$$\operatorname{tg} \delta = c \cdot \frac{\mathfrak{B}^{0,9}}{\mathfrak{H}} = c \cdot \frac{\mu^{0,9}}{\mathfrak{H}^{0,1}},$$

wo  $c$  eine Konstante ist. Wenn man also exakt vorgehen will, muß man diese Inkonzanz des Hysteresiswinkels auch in Betracht nehmen.

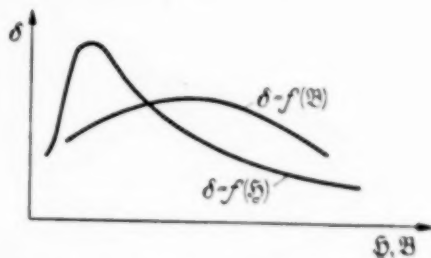


Fig. 4. Der Hysteresisphasenwinkel in Abhängigkeit der Feldstärke und Kraftflußdichte.

Die Einführung der komplexen Permeabilität  $\bar{\mu} = \mu \cdot e^{-i\delta}$  macht in der Form der Grundgleichungen keine wesentliche Änderung. Sie macht sich nur in dem Absorptionskoeffizienten bemerkbar. Es wird

$$k^2 = \frac{\mu_0 \mu \sigma \omega}{2} (\cos \delta - i \sin \delta),$$

wo:

$$\operatorname{Re}(k^2) = \frac{\mu_0 \mu \sigma \omega}{2} \cos \delta$$

ein Maß für die Absorption oder Dämpfung der Welle; und

$$\operatorname{Im}(k^2) = \frac{\mu_0 \mu \sigma \omega}{2} \sin \delta$$

die Phasenänderung gibt.

Die Hysteresiserscheinung bedingt also, daß die Amplitude der Foucault-Ströme vom Rande gegen das Innenfeld nicht so stark absinkt; die Absorption der eindringenden zwei Wellen ist also geringer. Die Phase aber wird größer, d. h. die Länge der eindringenden Welle wird kleiner. — Wenn  $\delta = 0$  ist, bekommen wir wegen  $\operatorname{Im}(k^2) = 0$ , den schon diskutierten Fall.

3. Das Problem der örtlichen Inkonzanz der Permeabilität. Bei der örtlichen Inkonzanz der Permeabilität muß man deren Abhängigkeit von der Feldstärke ins Auge fassen. Es ist nach Dreyfus<sup>2)</sup> gut möglich, der  $\mu = f(\mathfrak{H})$ -Kurve — bei gebräuchlichem Ferromaterial — eine analytische Formulierung zu geben, die mit den gemessenen Werten brauchbar übereinstimmt. Um dies anschreiben zu können, teile man die Sättigungskurve in zwei Abschnitte von ungleicher Ausdehnung und Bedeutung. Der kleinere und unwichtigere Abschnitt zwischen dem Koordinatensprung und einer

<sup>1)</sup> G. Hauffe, ETZ. 1926, S. 1487; Arch. f. Elektrotechnik 18, 679, 1927.

— <sup>2)</sup> L. Dreyfus, Arch. f. Elektrotechnik 5, 314, 1916.

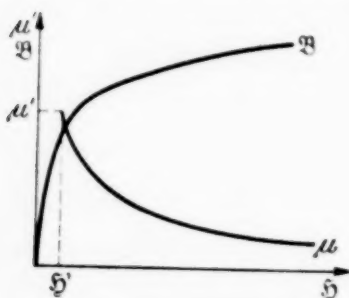
gewissen Feldstärke  $\mathfrak{H}'$  umfaßt das Gebiet der kleineren Kraftflußdichte, bis etwa über das Maximum der Permeabilität hinaus. In diesem Gebiete kann man also mit einem konstanten Mittelwert  $\mu'$  rechnen. — Der wichtigere Abschnitt umfaßt das Gebiet, in dem die Permeabilität mit der Zunahme

der Feldstärke von hohen Anfangswerten bis zu sehr kleinen Endwerten abnimmt. Hier gilt folgender Ansatz:

$$\mu = \mu' \sqrt[m]{\left(\frac{\mathfrak{H}'}{\mathfrak{H}}\right)^2},$$

wo  $m = 2,1 - 2,9$  eine Materialkonstante ist.

Fig. 5. Zur analytischen Formulierung der  $\mu = f(\mathfrak{H})$ -Kurve.



Durch diese analytische Fassung der Permeabilität haben wir auch den untersuchenden Körper in zwei Zonen geteilt. Nämlich in eine Mittelzone und eine Randzone. In der Mittelzone ist  $\mu = \mu'$ , hier gelten also die in 1. hergeleiteten Gleichungen nach der Maxwell-Thomson'schen Theorie. — In der Randzone lautet daher die Differentialgleichung unseres Problems:

$$\frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = 2 i k^2 \left( \frac{\mu}{\mu'} \right) i.$$

Versuchen wir als Lösung die Form der in 1. hergeleiteten Gleichung anzupassen:

$$i = i_0 e^{F(x)} \sin(\omega t + G(x)). \quad (7)$$

Die Differentialquotienten dieser Funktion:

$$\begin{aligned} \frac{\partial i}{\partial x} &= i_0 e^{F(x)} \left[ \frac{dF}{dx} \left( \sin(\omega t + G) + \frac{dG}{dx} \cos(\omega t + G) \right) \right] \\ \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} &= i_0 e^{F(x)} \left[ \left( \frac{d^2 F}{dx^2} + \left( \frac{dF}{dx} \right)^2 - \left( \frac{dG}{dx} \right)^2 \right) \sin(\omega t + G) \right. \\ &\quad \left. + \left( 2 \frac{dF}{dx} \cdot \frac{dG}{dx} + \frac{d^2 G}{dx^2} \right) \cos(\omega t + G) \right]. \end{aligned}$$

Soll Gleichung (7) als Lösung des Problems gelten, so müssen die beiden Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \left( \frac{dF}{dx} \right)^2 - \left( \frac{dG}{dx} \right)^2 = 0, \quad (8)$$

$$2 \frac{dF}{dx} \cdot \frac{dG}{dx} + \frac{d^2 G}{dx^2} = 2 i k^2 \left( \frac{\mu}{\mu'} \right) \quad (9)$$

nebeneinander zu Recht bestehen.



Man kann dieses Gleichungssystem erheblich vereinfachen, indem man zwischen den Funktionen  $F(x)$  und  $G(x)$  noch irgendeine Nebenbedingung festlegt. Es liegt nahe:

$$G(x) = c \cdot F(x),$$

dann folgt aus (8):

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + (1 + c^2) \left( \frac{dF}{dx} \right)^2 = 0.$$

Diese Differentialgleichung läßt sich leicht integrieren und ergibt:

$$F(x) = \ln \left[ A (x + d)^{\frac{1}{1-c^2}} \right]$$

bzw.

$$G(x) = \ln \left[ A (x + d)^{\frac{c}{1-c^2}} \right].$$

Setzen wir das Resultat in die Gleichung (7), so erhalten wir (da jetzt das Koordinatensystem in der Grenzlinie der beiden Zonen liegt) die vollständige Lösung:

$$i = i_0 \left( \frac{x + d}{d} \right)^{\frac{1}{1+c^2}} \sin \left( \omega t + \frac{c}{1-c^2} \ln \frac{x + d}{d} \right).$$

Das Resultat dieser neuen Theorie ist also von der „idealen“ Maxwell-Thomson'schen Theorie abweichend. Die Dämpfung der Foucault-Stromdichte in der Randzone klingt parabolisch, die Phase logarithmisch ab. Man gelangt also zu Dämpfungskurven mathematisch ausgedrückt kleinerer Größenordnung, als bei der „idealen“ Theorie.

Es wird also bei Berücksichtigung der Inkonstanz der Permeabilität die Foucault-Stromdichteverteilung viel homogener, was man sich einfach auch durch graphische Überlegungen klarmachen kann. — Es scheint also, als ob für die neue Theorie die Abszissenmasse vergrößert wäre.

Die elektrische Welle dringt zunächst nur wenig gedämpft mit verhältnismäßig großer Wellenlänge gegen die Mittelzone vor. Wie aber die Permeabilität wächst, erhöht sich die Dämpfung, gleichzeitig verringert sich die Wellenlänge, bis an der Grenzlinie bereits diejenigen Verhältnisse erreicht sind, welche die übertretende Welle in der Mittelzone beibehalten muß.

4. *Die Rückwirkung der Foucault-Ströme.* Unter Rückwirkung versteht man das von den Foucault-Strömen entstehende magnetische Gegenfeld, welches dem Hauptfeld entgegengesetzt wirkt. Man kann es also auch so ausdrücken, die Foucault-Ströme entmagnetisieren, oder sie rufen eine Feldverdrängung hervor. Diese Feldverdrängung kann so groß werden, daß sich der ganze magnetische Fluß auf die Randschichten des Materials zurück-

zieht und so eine feldfreie Zone entsteht. Es wird also nur eine äußere Schicht des Materials Kraftlinien und Foucault-Ströme führen. Der innere Teil ist nahezu feld- und stromfrei.

Theoretisch wäre eine äußerst wichtige Frage zu wissen: „Ist die Rückwirkung konstant?“ Mathematisch wäre die Frage höchst schwierig zu lösen, darum möchte ich mich hier auf ein Grundexperiment stützen.

Um dies machen zu können, gebe ich den Selbstinduktionskoeffizienten einer Spule mit ferromagnetischem Kern eine neue Definition, die aus der üblichen Definition leicht herleitbar ist und dimensional mit dieser übereinstimmt. Ich definiere:

$$L = f \frac{\partial \Phi}{\partial J},$$

wo  $\Phi$  der Kraftfluß,  $J$  die Stromstärke und  $f$  eine von den Spulendaten abhängige Konstante ist. In Worten: Der Selbstinduktionskoeffizient ist proportional der auf die Stromstärkeinheit bezogenen Kraftflußänderung. Wie zu sehen, schließt diese Definition die Permeabilität mathematisch explizit aus. — Beweis: Die übliche Definition lautet:

$$P = \int \mathfrak{E} \, ds = -L \frac{\partial J}{\partial t},$$

integriert man diese Differentialgleichung nach der Zeit, so erhält man, da nach dem Induktionsgesetz:

$$\int P \, dt = d\Phi \quad \text{also} \quad L \approx \frac{\int P \, dt}{dJ} \approx \frac{d\Phi}{dJ}.$$

Um also den Selbstinduktionskoeffizienten einer Spule mit ferromagnetischem Kern für alle Stromstärken angeben zu können, differenziere man einfach graphisch die  $\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H})$ -Kurve. Die so erhaltene Kurve ist die  $L = f(J)$  oder  $L = f(\mathfrak{H})$ -Kurve.

Es wurden durch eine Reihe von Versuchen, bei fein lammeliertem Eisenmaterial, der Definition entsprechende Kurven gewonnen. Für die  $L = f(\mathfrak{H})$ -Kurve habe ich also eine der  $\mu = f(\mathfrak{H})$ -Kurve entsprechende Kurvenform bekommen. D. h. der Selbstinduktionskoeffizient nimmt mit steigender Stromstärke (Sättigung!) ab, hat bei kleinen Stromstärken ein Maximum, entsprechend dem Maximum der Permeabilität.

Die experimentelle Einrichtung bestand aus einem U-förmigen lamellierten Eisenjoch, mit einer Spule von 350 Windungen an dem einen Schenkel des Eisenjoches. Das Joch wurde mit einem lamellierten Eisenanker bzw. mit verschiedenem massivem Eisenmaterial geschlossen. Durch Impedanzmessungen wurde  $L$  ermittelt, da der Selbstinduktionskoeffizient bei konstanter Frequenz der Impedanz proportional ist.

Die Meßergebnisse für die Frequenz = 50 Hertz sind folgende:

$J$ [Amp.]	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$L_{(\text{lamm.})}$	180	220	216	200	180	168	145	146	122	113	83	65	55	48	42
$L_{(\text{mass.})}$	25	32	40	37	36	35	33	32	31	30	25	24	23	22	22

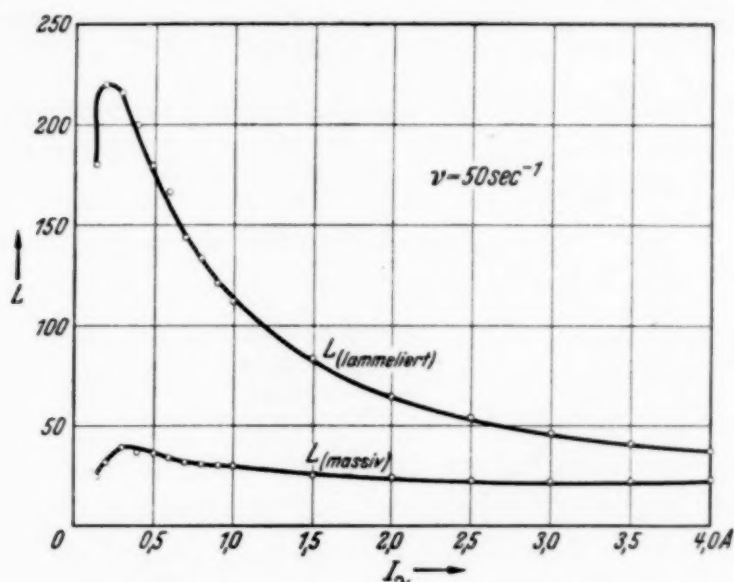


Fig. 6. Der Selbstinduktionskoeffizient in Abhängigkeit der Stromstärke, bei  $\nu = 50$  Hertz.

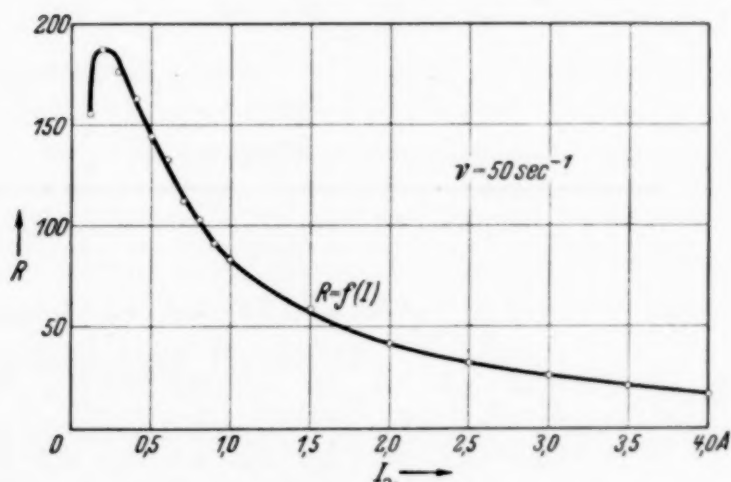


Fig. 7. Die Rückwirkungskurve in Abhängigkeit der Stromstärke.

Bei massiven Ankern wurden Kurven der Form  $L_{(\text{massiv})}$  gemessen. Der Einfluß der Foucault-Ströme ergab also eine so große Rückwirkung, daß die Kurve  $L_{(\text{lammeliert})}$  gänzlich herabgesunken, praktisch fast konstant bleibt. Man muß also dementsprechend die obere Definition erweitern:

$$L = f \frac{\partial \Phi}{\partial J} - R(\xi),$$

wo  $R$  der Rückwirkungsfaktor ist.

Die Rückwirkung ist — wie man nach einer Konstruktion der beiden gemessenen Kurven sehen kann — keinesfalls konstant. Sie ist von der erregenden Stromstärke abhängig:  $R = f(J)$  oder auch:  $R = f(\mathfrak{H})$ . Bei kleinen Stromstärken hat sie ein Maximum, für große Stromstärken sinkt sie langsam ab.

$J$ [Amp.]	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$R_{(\text{Konstr.})}$	155	188	176	163	144	133	112	104	91	83	58	41	32	26	20

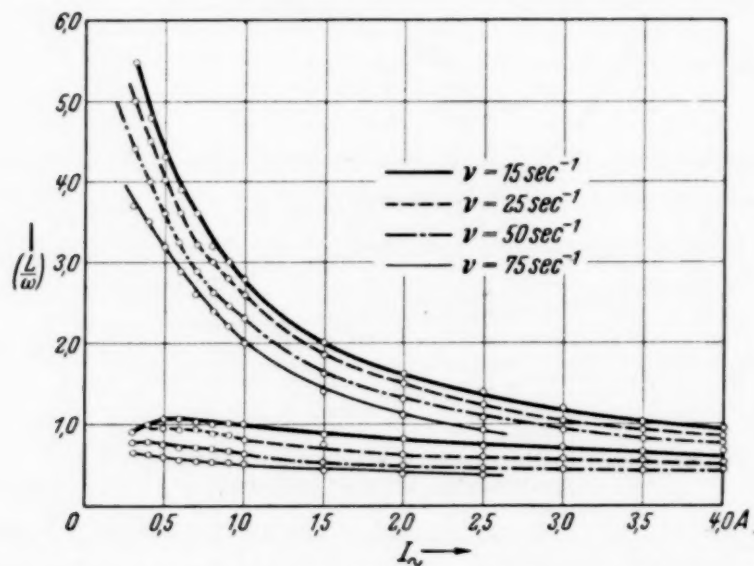


Fig. 8. Der Quotient  $(L/\omega)$  in Abhängigkeit der Stromstärke bei den Frequenzen  $\nu = 15, 25, 50, 75$  Hertz.

Die Meßergebnisse bei verschiedenen Frequenzen:

$J$ [Amp.]	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{15 \text{ Hertz}}$														
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{lamm.}}$	5,5	4,8	4,3	3,9	3,6	3,2	3,0	2,8	2,0	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{mass.}}$	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{25 \text{ Hertz}}$														
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{lamm.}}$	5,0	4,5	4,0	3,6	3,2	3,0	2,8	2,6	1,8	1,5	1,2	1,1	0,9	0,8
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{mass.}}$	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{50 \text{ Hertz}}$														
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{lamm.}}$	4,4	4,0	3,6	3,2	2,9	2,6	2,4	2,3	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{mass.}}$	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{75 \text{ Hertz}}$														
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{lamm.}}$	3,7	3,5	3,2	2,9	2,6	2,4	2,2	2,0	1,4	1,1	0,9	—	—	—
$\left(\frac{L}{\omega}\right)_{\text{mass.}}$	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	—	—	—



Es wurden auch eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt (15, 25, 50, 75 Hertz). Es ergab sich in allen Fällen, daß die Rückwirkung praktisch unabhängig von der Frequenz ist, was etwas paradox klingt, da doch die Foucault-Stromverluste bei Vernachlässigung der Rückwirkung mit der Frequenz quadratisch ansteigen.

### *Zusammenfassung.*

1. Es wurde auf Grund der Maxwell'schen Gleichungen — für örtlich und zeitlich konstante Permeabilität — eine einfache Beziehung der Foucault-Stromdichteverteilung hergeleitet und dies theoretisch-physikalisch diskutiert. (Einführung des Stromschalenbegriffes.)

2. Nach einer einfachen analytischen Formulierung der Hysteresis-erscheinung wird die komplexe Permeabilität nach Arkadiew in etwas anderer Form eingeführt und in die Gleichungen eingesetzt. Das Ergebnis ist, daß die Amplitude der Foucault-Ströme vom Rande gegen das Innenfeld nicht so stark absinkt, die Phase aber größer wird.

In 3. wurde das Problem der „örtlichen“ Inkonzanz der Permeabilität behandelt. Das Resultat ist überraschend verändert; durch Berücksichtigung der  $\mu = f(\mathfrak{H})$  Abhängigkeit wird die Foucault-Stromdichteverteilung viel homogener. Die Phase wird jedoch nicht nach dem linearen Gesetz, sondern nach der logarithmischen Funktion verschoben.

4. Es wurde auf Grund einer neuen Definition des Selbstinduktionskoeffizienten die Rückwirkung experimentell nachgewiesen und ihre Abhängigkeit einzig von der Feldstärke als experimenteller Tatbefund bewiesen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Wien ausgeführt. Für die Stellung eines Arbeitsplatzes bin ich Herrn Prof. Ing. Oskar Primavesi zu großem Dank verpflichtet.

Wien, Vereinigtes I. u. II. Phys. Inst. d. Univers., den 4. Februar 1937.

**Bemerkungen**  
**zu der Arbeit von V. Middel: „Lichtelektrische Messungen**  
**an metallischem Antimon“ im Bd. 105, S. 358 dieser**  
**Zeitschrift.**

Von **R. Suhrmann** und **W. Berndt**.

(Eingegangen am 27. Mai 1937.)

Es wird gezeigt, daß die Ansicht Middels, seine Versuchsergebnisse widersprächen den unserigen, nicht zutrifft. Die von ihm untersuchten Antimonschichten haben sich nicht im metallischen, sondern teilweise im *unmetallischen* Zustand befunden. Der innere lichtelektrische Effekt *metallischer* Leiter ist nach den bisher vorliegenden Untersuchungen verschwindend klein.

In der obengenannten Arbeit, in welcher der Verfasser zeigt, daß durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff hergestellte Antimonschichten einen inneren lichtelektrischen Effekt von maximal  $10/100$  Widerstandsänderung aufweisen, gibt er gleichzeitig an, er habe damit „die von Suhrmann und Berndt auf Grund ihrer Messungen<sup>1)</sup> geäußerte Ansicht, daß weder bei der metallischen, noch bei der amorphen Modifikation des Antimons ein innerer lichtelektrischer Effekt existiere, als unzutreffend widerlegt“. Hierzu und zu der Deutung der Versuchsergebnisse des Verfassers gestatten wir uns im folgenden einige Bemerkungen.

Wir haben in der zitierten Arbeit Antimonschichten zwischen 15 und 109  $\mu$  Dicke hergestellt, indem wir Antimondampf im Hochvakuum auf einer gekühlten (80° abs.) Unterlage aus amorphem Quarz kondensierten. Die Schichten wurden dann allmählich bis auf 423° abs. erwärmt und es wurde festgestellt, daß ihr Widerstand bei tiefer Temperatur einen bei allen Schichten gleich hohen *negativen* Temperaturkoeffizienten zeigte. Bei einer bestimmten Temperatur, die bei größerer Schichtdicke tiefer lag als bei geringerer, nahm der Widerstand unstetig und irreversibel um etwa 3 Zehnerpotenzen ab und zeigte nun einen normalen positiven Temperaturkoeffizienten, der mit weiterer Erwärmung bis zur Größenordnung des kristallinen, metallischen Antimons anwuchs, wobei der Widerstand gleichzeitig noch irreversibel ein wenig abnahm. Den Zustand vor der unstetigen Widerstandsabnahme, in dem sich das Antimon wie ein *Halbleiter* verhält, bezeichneten wir als den *unmetallischen*, den Zustand nachher als den metallischen. Die Bezeichnung *unmetallisch* wurde mit voller Absicht an Stelle der Be-

<sup>1)</sup> R. Suhrmann u. W. Berndt, Phys. ZS. **37**, 146, 1936.

zeichnung *amorph* gewählt, da die Unterschiede zwischen den beiden Zuständen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht allein auf Struktureigenschaften zurückzuführen sind. Wir konnten nachweisen, daß das unmetallische Antimon in dünner Schicht im Ultraviolett breite Absorptionsbanden aufweist, die nach der Umwandlung in metallisches verschwunden sind.

Kramer und Zahn<sup>1)</sup> zeigten, daß durch Kathodenzerstäubung erhaltenes unmetallisches, von ihnen als *amorph* bezeichnetes Antimon bei der Röntgendurchstrahlung keine Struktur erkennen läßt, während nach der Umwandlung in metallisches Antimon durch Erwärmen auf 173° C eine gut ausgebildete Kristallstruktur vorhanden ist. Hass<sup>2)</sup> stellte fest, daß bei 98° abs. im Hochvakuum aufgedampfte Antimonschichten von 50 m $\mu$  Dicke bei der Durchstrahlung mit schnellen Elektronen nur zwei breite verwaschene Interferenzringe ergeben, entsprechend einer weitgehend kolloidalen Struktur, während dieselbe Schicht nach der Erwärmung auf Zimmertemperatur eine Kristallstruktur deutlich erkennen läßt.

Wir hatten nun in unserer oben zitierten Arbeit als Nebenergebnis beobachtet, daß die bei tiefen Temperaturen beständigen Schichten des unmetallischen Antimons keine Widerstandsänderungen größer als 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> aufwiesen, wenn sie mit dem Licht einer mit 35 Watt belasteten Quecksilberpunktlanpe in 20 cm Abstand bestrahlt wurden. Nach der Umwandlung dieser Schichten in *metallisches* Antimon durch Erwärmen erhielten wir bei der gleichen Bestrahlung keine Widerstandsänderungen größer als 0,05<sup>0</sup>/<sub>100</sub><sup>3)</sup>. Die Unterlage der Antimonschichten wurde bei den lichtelektrischen Versuchen mit flüssiger Luft gekühlt.

Der von Middel beobachtete zweifellos reelle innere lichtelektrische Effekt seiner Antimonschichten betrug nun maximal 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Widerstandsänderung bei Belichtung, lag also unterhalb unserer Meßgenauigkeit für unmetallisches Antimon, aber oberhalb unserer Meßgenauigkeit für *metallisches* Antimon. Da wir ihn bei unseren Versuchsbedingungen an letzterem nicht gefunden haben, schließen wir, daß die von Middel lichtelektrisch untersuchten, durch Kathodenzerstäubung hergestellten Antimonschichten nicht vollständig in metallisches Antimon umgewandelt waren, daß er also lediglich den inneren lichtelektrischen Effekt unmetallischen (*halbleitenden*) Antimons beobachtet hat. Wir führen hierfür folgende Gründe an.

<sup>1)</sup> J. Kramer, Ann. d. Phys. 19, 37, 1934. — <sup>2)</sup> G. Hass, Naturw. 25, 232, 1937. — <sup>3)</sup> Die Meßgenauigkeit war jetzt größer, weil sich der Widerstand durch die Umwandlung um mehrere Zehnerpotenzen verringert hatte.

Middel sieht den Beweis für den metallischen Zustand seiner Antimonschichten darin, daß sie im Debye-Scherrer-Diagramm Interferenzlinien ergeben, die zwar etwas breiter als die an gepulvertem metallischen Antimon erhaltenen sind, aber in ihrer Lage mit diesen übereinstimmen. Dieser Befund kann aber auch so gedeutet werden, daß die Middelschen Schichten sich nur in einzelnen Bezirken im metallischen Zustand befanden, also nur einzelne metallische Kristalle in *unmetallischer* Umgebung enthielten. Wir selbst haben beobachtet, daß sich der metallische kristalline Zustand bei der allmählichen Erwärmung *unmetallischen* Antimons im Umwandlungstemperaturintervall von einzelnen Zentren her sichtbar ausbreitet. Da nun die Antimonschichten Middels ebenso wie die von Kramer und Zahn durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden und infolgedessen (wegen der eingelagerten Gasreste) eine vollständige Umwandlung in den metallischen Zustand erst bei ziemlich hohen Temperaturen (nach Kramer  $1730^{\circ}\text{C}$ ) erfolgt wäre, ist es durchaus möglich, daß sie nur teilweise metallisch waren, so daß der innere lichtelektrische Effekt *unmetallischen* Antimons gemessen wurde.

Für den teilweise *unmetallischen* Zustand der von Middel lichtelektrisch untersuchten Antimonschichten spricht vor allem ihr Widerstandstemperaturkoeffizient und ihr außerordentlich hoher spezifischer Widerstand. Middel gibt an, daß seine Antimonschichten, deren Dicke zwischen 10 und 1000  $\text{m}\mu$  lag, durchweg einen *negativen* Temperaturkoeffizienten besaßen. Unsere Antimonschichten wiesen jedoch nach der Umwandlung in den *metallischen* Zustand, selbst bei nur 15  $\text{m}\mu$  Schichtdicke, keinen oder einen *positiven*, metallischen Widerstands-Temperaturkoeffizienten auf. Ferner liegen die Widerstände der von Middel lichtelektrisch untersuchten Antimonschichten, obgleich sie nur 2 mm lang waren, zwischen  $10^8$  und  $10^5 \Omega$ , während unsere etwa 30 mm langen Schichten im metallischen Zustand Widerstände von nur  $10^3$  bis  $10^2 \Omega$  aufwiesen, bei Dicken zwischen 15 und 109  $\text{m}\mu$ . Der spezifische Widerstand unserer metallischen Antimonschichten war also um 6 bis 5 Zehnerpotenzen kleiner als der von Middel lichtelektrisch untersuchten!

Die Antimonschichten Middels verhalten sich also im Verhältnis zu unseren in den metallischen Zustand übergegangenen wie Halbleiter. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn sie einen inneren lichtelektrischen Effekt von maximal  $1\text{‰}$  Widerstandsänderung bei Belichtung aufweisen. Jedenfalls ist ein innerer lichtelektrischer Effekt *metallischen* Antimons durch die Versuche Middels nach unserer Ansicht *nicht* nachgewiesen.



Anscheinend ist der innere lichtelektrische Effekt von metallischen Leitern überhaupt verschwindend klein. So findet Bartlett<sup>1)</sup> bei Gold- und Silberschichten keinen meßbaren Effekt. An einer Platinschicht von 10 m $\mu$  Dicke erhält er bei Lichtbestrahlung eine Widerstandsabnahme kleiner als 0,001<sup>0</sup>/<sub>100</sub> und bei einer Kupferschicht von 15 m $\mu$  Dicke einen Effekt von 0,001<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Diese Schichten zeigen alle einen positiven Widerstands-Temperaturkoeffizienten, also metallisches Verhalten. An Palladium- und Wismutschichten hingegen, deren Widerstands-Temperaturkoeffizient (wie bei Halbleitern) negativ ist, beobachtet er einen Effekt von 0,01<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, also zehnmal so groß wie bei den metallischen Schichten.

Schulze<sup>2)</sup> beobachtet zwar an äußerst dünnen Magnesium- und Goldschichten einen recht beträchtlichen inneren lichtelektrischen Effekt, bei dem der Photostrom das Mehrfache des Ohmschen Stromes betragen kann; aber seine Schichten besitzen den äußerst großen inneren Widerstand von 10<sup>10</sup> bis 10<sup>13</sup>  $\Omega$ , können also sicherlich nicht mehr als „metallisch“ angesehen werden<sup>3)</sup>. Eine Bestimmung des Widerstands-Temperaturkoeffizienten wird leider nicht vorgenommen, doch ist nach den vorliegenden Erfahrungen anzunehmen, daß Schichten derart großen Widerstandes Halbleitereigenschaften aufweisen würden<sup>4)</sup>. Vielleicht spielen die aufgedampften Metallatome hier eine ähnliche Rolle wie das Alkalimetall im gefärbten Steinsalz.

Die einzigen Versuche, die bisher einen inneren lichtelektrischen Effekt dünner Metallschichten im nachgewiesenen *metallischen* Zustand ergeben haben, sind demnach die von Bartlett, der aber nur einen verschwindend kleinen Effekt feststellte. Auch aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß der von Middel beobachtete verhältnismäßig große innere lichtelektrische Effekt an Antimonschichten dem *unmetallischen* Antimon zugeschrieben werden muß.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

<sup>1)</sup> R. S. Bartlett, Phys. Rev. **26**, 247, 1925. — <sup>2)</sup> R. Schulze, Phys. ZS. **34**, 381, 1933. — <sup>3)</sup> Vgl. hierzu A. Etzrodt, ebenda **36**, 433, 1935, Fußnote. — Selbst unsere Antimonschicht von 15 m $\mu$  Dicke wies im metallischen Zustand einen Widerstand von nur 1000  $\Omega$  auf. — <sup>4)</sup> Vgl. z. B. R. Deaglio, ZS. f. Phys. **91**, 657, 1934.

# Über die magnetischen Momente der Atomkerne.

Von Th. Schmidt <sup>1)</sup> in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1937.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Werte der magnetischen Kernmomente in Abhängigkeit vom mechanischen Moment eine regelmäßige Anordnung zeigen (I) und ein einfaches Modell diskutiert (II).

I. In Fig. 1 sind die bis jetzt bekannten magnetischen Momente der Atomkerne mit ungerader Protonen- und gerader Neutronenzahl aufgetragen. Abszisse ist das mechanische Kernmoment  $i$  (in Einheiten  $\hbar$ ), Ordinate das magnetische Moment  $\mu$  (in Kernmagnetonen). In Fig. 2

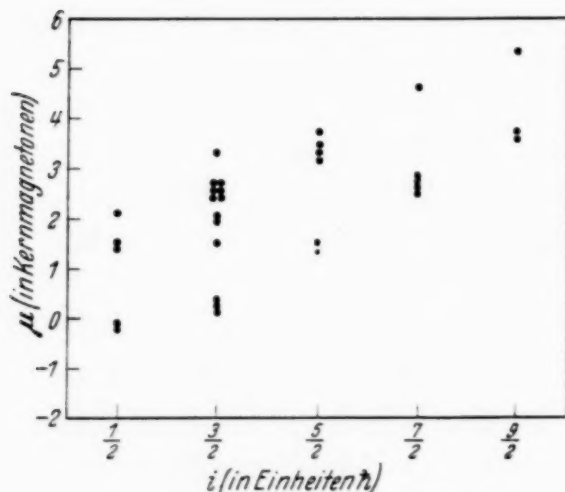


Fig. 1. Ungerades Proton.

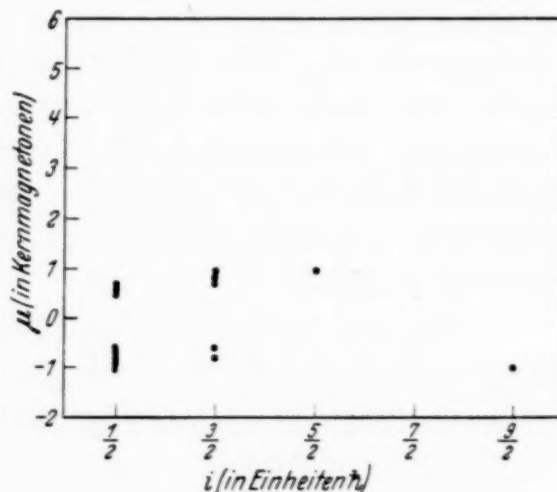


Fig. 2. Ungerades Neutron.

ist dasselbe für die Kerne mit ungerader Neutronen- und gerader Protonenzahl gezeichnet. Die benutzten Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt<sup>2)</sup>. Punkte, die aufeinanderfallen würden, sind etwas auseinandergerückt. Beide Diagramme zeigen, daß die magnetischen Kernmomente nicht regellos verteilt sind; sie liegen in beiden Fällen ungefähr auf zwei zueinander parallelen Geraden, die beim ungeraden Proton (Fig. 1) die Neigung  $\sim 1$  haben, während sie beim ungeraden Neutron (Fig. 2) etwa parallel zur Abszisse verlaufen.

<sup>1)</sup> Stipendiat der Mochizuki-Stiftung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. — <sup>2)</sup> Sie sind mit Hilfe der von S. Goudsmit (Phys. Rev. **43**, 636, 1933) und E. Fermi u. E. Segrè (ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933) angegebenen Formeln berechnet und einer in Kürze erscheinenden Arbeit des Verfassers entnommen.

Tabelle 1.

Ungerades Proton						Ungerades Neutron		
Kern	<i>i</i>	$\mu$	Kern	<i>i</i>	$\mu$	Kern	<i>i</i>	$\mu$
${}^7_3\text{Li}$	$3/2$	3,3	${}^{107}_{47}\text{Ag}$	$1/2$	— 0,1	${}^{67}_{30}\text{Zn}$	$5/2$	0,9
${}^{23}_{11}\text{Na}$	$3/2$	2,0	${}^{109}_{47}\text{Ag}$	$1/2$	— 0,2	${}^{83}_{36}\text{Kr}$	$9/2$	— 1,0
${}^{27}_{13}\text{Al}$	$1/2$	2,1	${}^{115}_{49}\text{In}$	$9/2$	5,3	${}^{87}_{38}\text{Sr}$	$3/2$	— 0,8
${}^{39}_{19}\text{K}$	$3/2$	0,36	${}^{121}_{51}\text{Sb}$	$5/2$	3,7	${}^{111}_{48}\text{Cd}$	$1/2$	— 0,65
${}^{41}_{19}\text{K}$	$3/2$	0,20	${}^{123}_{51}\text{Sb}$	$7/2$	2,8	${}^{113}_{48}\text{Cd}$	$1/2$	— 0,65
${}^{45}_{21}\text{Sc}$	$7/2$	4,6	${}^{133}_{55}\text{Cs}$	$7/2$	2,5	${}^{115}_{50}\text{Sn}$	$1/2$	— 0,9
${}^{63}_{29}\text{Cu}$	$3/2$	2,5	${}^{139}_{57}\text{La}$	$7/2$	2,8	${}^{117}_{50}\text{Sn}$	$1/2$	— 0,9
${}^{65}_{29}\text{Cu}$	$3/2$	2,6	${}^{151}_{63}\text{Eu}$	$5/2$	3,4	${}^{129}_{54}\text{Xe}$	$1/2$	— 0,8
${}^{69}_{31}\text{Ga}$	$3/2$	2,0	${}^{153}_{63}\text{Eu}$	$5/2$	1,5	${}^{131}_{54}\text{Xe}$	$3/2$	0,7
${}^{71}_{31}\text{Ga}$	$3/2$	2,5	${}^{175}_{71}\text{Yb}$	$7/2$	2,6	${}^{135}_{56}\text{Ba}$	$3/2$	0,9
${}^{75}_{33}\text{As}$	$3/2$	1,5	${}^{187}_{75}\text{Re}$	$5/2$	3,3	${}^{137}_{56}\text{Ba}$	$3/2$	0,9
${}^{79}_{35}\text{Br}$	$3/2$	2,6	${}^{187}_{75}\text{Re}$	$5/2$	3,3	${}^{195}_{78}\text{Pt}$	$1/2$	0,6
${}^{81}_{35}\text{Br}$	$3/2$	2,6	${}^{197}_{79}\text{Au}$	$3/2$	0,2	${}^{199}_{80}\text{Hg}$	$1/2$	0,5
${}^{85}_{37}\text{Rb}$	$5/2$	1,3	${}^{203}_{81}\text{Te}$	$1/2$	1,45	${}^{201}_{80}\text{Hg}$	$3/2$	— 0,6
${}^{87}_{37}\text{Rb}$	$3/2$	2,6	${}^{205}_{81}\text{Te}$	$1/2$	1,45	${}^{207}_{82}\text{Pb}$	$1/2$	0,6
${}^{93}_{41}\text{Nb}$	$9/2$	3,7	${}^{209}_{83}\text{Bi}$	$9/2$	3,6			

Von folgenden Kernen kennt man das magnetische Moment angenähert:

$$\begin{array}{llll}
 {}^{19}_9\text{F} & i = 1/2 & \mu = \sim 3, & {}^{35}_{17}\text{Cl} & i = 5/2 & \mu < 0,3, \\
 {}^{59}_{27}\text{Co} & i = 7/2 & \mu = 2 - 3, & {}^{169}_{69}\text{Tu} & i = 1/2 & \mu \text{ klein.}
 \end{array}$$

Nur  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$  fällt heraus, jedoch ist hier der Wert  $i = 5/2$  sehr unsicher. Bei  ${}^{83}_{36}\text{Kr}$  und  ${}^{87}_{38}\text{Sr}$  ist das mechanische Moment ( $9/2$  bzw.  $3/2$ ) unsicher, eine Änderung würde aber das magnetische Moment nur wenig beeinflussen.

II. Es sei nun kurz auf ein Modell eingegangen, das durch die Verteilung der magnetischen Momente nahegelegt wird. Die Neigung 1 bzw. 0 der Kurven, auf denen die magnetischen Momente der Kerne mit ungeradem Proton bzw. Neutron liegen, sowie die Tatsache, daß jedesmal zwei parallele Kurven vorhanden sind, lassen sich am einfachsten durch die Vorstellung<sup>1)</sup> deuten, daß mechanisches und magnetisches Moment vom letzten ungeraden Teilchen herrühren. Dieses besitzt einen ganzzahligen Bahndrehimpuls, zu dem sein Spin parallel oder antiparallel hinzugefügt wird. Beim ungeraden Proton besteht das magnetische Moment aus zwei Anteilen, einem Bahnanteil, der für einen Bahndrehimpuls  $l \cdot h$  gleich  $l$  Kernmagnetonen ist, und dem dazu parallel oder antiparallel hinzugefügten Spinanteil. Beim ungeraden Neutron ist der Bahnanteil Null, weil es keine

<sup>1)</sup> A. Landé, Phys. Rev. **44**, 1028, 1933.

Ladung trägt, und nur der parallel oder antiparallel zum Bahnimpuls hinzugefügte Spinanteil vorhanden. Die Grundzustände der Kerne wären:

$$^2S_{1/2}, ^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2D_{3/2}, ^2D_{5/2}, ^2F_{5/2} \text{ usw.}$$

Dieses Modell kann nun aber aus mehreren Gründen nicht exakt gelten. Zunächst liegen die  $\mu$ -Werte nur ungefähr auf Kurven und ihr Streuen kann nicht nur von den Fehlern der allerdings ziemlich ungenauen Bestimmungen herrühren. Weiter sind in Fig. 3 und 4 die Kurven gestrichelt

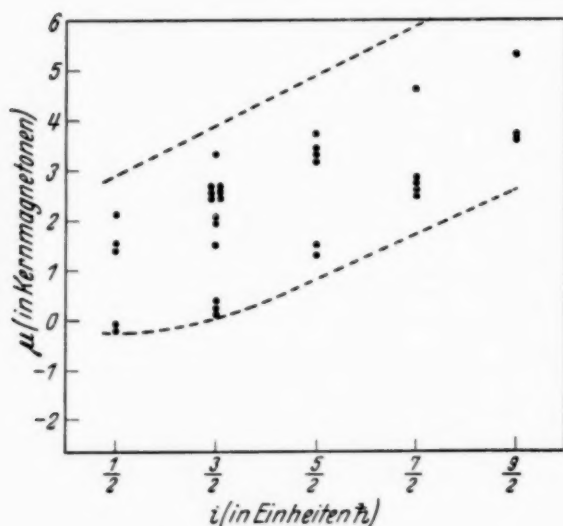


Fig. 3. Ungerautes Proton.

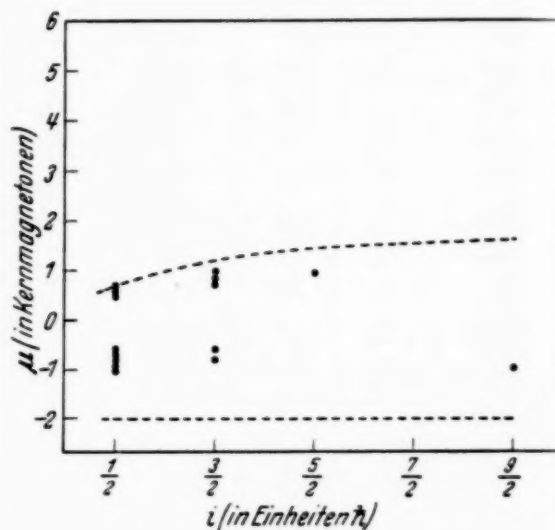


Fig. 4. Ungerautes Neutron.

eingezeichnet, auf denen die  $\mu$  liegen sollten, wenn das magnetische Moment des Protons gleich 2,85, das des Neutrons gleich  $-2,0$  Kernmagnetonen gesetzt wird. In beiden Fällen ist der dem Spin zugehörige Teil des magnetischen Kernmoments erheblich kleiner, als den angegebenen Kurven entspricht<sup>1)</sup>. Schließlich sollten die Atomkerne bei strenger Gültigkeit des Modells negative (beim ungeraden Neutron überhaupt keine) Quadrupolmomente haben<sup>2)</sup>, während die meisten der bisher gemessenen positiv sind<sup>3)</sup>.

Alles das wird man, wenn an dem Aufbau des Kerns aus Protonen und Neutronen festgehalten werden soll, so deuten, daß die zunächst angenommene Ein-Protonen- bzw. Ein-Neutronenkonfiguration des Grundterms durch höhere Terme etwas gestört ist.

Falls die Kräfte zwischen den Kernbausteinen gewöhnliche oder Austauschkräfte und die Spin-Bahnwechselwirkungskräfte klein dagegen sind, wird Russell-Saunders-Kopplung vorhanden sein. Die Bezeichnung eines Zustandes mit  $^2D_{5/2}$  z. B. hat noch einen guten Sinn. Dagegen wird der Spinanteil der Eigen-

<sup>1)</sup> Vgl. A. Landé, l. c.; M. F. Crawford u. S. Bateson, Canadian Journ. of Res. **10**, 693, 1934; H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 430, 1936.

— <sup>2)</sup> H. Schüler u. Th. Schmidt, l. c. — <sup>3)</sup> Vgl. die Tabelle bei H. Schüler u. H. Korsching, ZS. f. Phys. **103**, 441, 1936.



funktion nicht nur die Spinfunktion des ungeraden Teilchens enthalten, sondern auch kompliziertere Spinfunktionen, bei denen mehrere Teilchenspins beteiligt sind. Da die magnetischen Momente von Proton und Neutron verschiedenes Vorzeichen haben, wird sich die Beimischung dieser Spinfunktionen in einer Verkleinerung des Absolutwertes des dem Spin zugehörigen Anteils des magnetischen Moments äußern.

Die Entstehung positiver elektrischer Quadrupolmomente müßte auf Störungen des Bahnimpulsanteils durch höhere Terme zurückgeführt werden. Diese höheren Terme werden Mischungen aus sehr vielen Konfigurationen sein, d. h. sie werden, wenn man von den üblichen Hartree-Funktionen ausgeht, sehr kompliziert gebaut sein<sup>1)</sup>. — Vielleicht kann man ihren Einfluß annähernd so darstellen, daß man sagt, der Restkern habe eine nicht kugelsymmetrische Form, das ungerade Teilchen lege sich um seine „engste“ Stelle und halte ihn dadurch relativ zur Richtung des mechanischen Moments fest. Dabei muß der Restkern einen Teil des Bahndrehimpulses übernehmen<sup>2)</sup>. Das Quadrupolmoment besteht nun aus zwei Anteilen; einem negativen (beim Neutron verschwindenden), der vom ungeraden Teilchen herrührt und der absolut genommen kleiner als etwa  $1 \cdot 10^{-24}$  sein muß, da nur eine (bzw. keine) Ladung beteiligt ist, und einem positiven, der vom Restkern herrührt und größer sein kann. Die bisher gefundenen Quadrupolmomente liegen zwischen  $-0,5 \cdot 10^{-24}$  und  $6 \cdot 10^{-24}$ .

Auf die Mitwirkung höherer Terme wird man auch die anscheinend regellose Verteilung der Werte der mechanischen Kernmomente über das periodische System zurückführen. Bei strenger Gültigkeit des Einteilchenmodells würde man das Auftreten irgendwelcher einfacher Gesetzmäßigkeiten erwarten.

Zusammenfassend sei folgendes gesagt: Die Vorstellung, daß mechanisches und magnetisches Moment der Atomkerne nur vom letzten ungeraden Teilchen herrühren, kann nicht exakt zutreffen. Andererseits spricht die in den Diagrammen hervortretende Regelmäßigkeit dafür, daß sie angenähert richtig ist. Die diskutierten qualitativen Ansätze führen für die Grundzustände der Kerne zu einem Kopplungsschema, das zwischen dem des Einteilchenmodells und dem nach Bohr für die höheren Zustände der Kerne geltenden steht.

Herrn Dr. Delbrück und Herrn Dr. v. Weizsäcker danke ich herzlich für Diskussionen.

Der I. G.-Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen-Oppau, bin ich für Unterstützung dankbar.

Potsdam, Teltowerstr. 16, den 26. Mai 1937.

<sup>1)</sup> Vgl. W. M. Elsasser, Phys. Rev. **51**, 55, 1937. — <sup>2)</sup> Eine Andeutung hiervon ist vielleicht in Fig. 3 und 4 vorhanden. Besonders für kleine  $i$  liegen die Punkte nicht symmetrisch zwischen den beiden gestrichelten Kurven. Der zum Bahnimpuls  $l \cdot \hbar$  gehörige Anteil des magnetischen Moments ist beim Proton etwas kleiner als  $l$  Kernmagnetonen, beim Neutron etwas größer als Null, wie man es bei einer geringen Mitrotation des Kernrestes erwarten sollte.

## Das magnetische Kernmoment des Kaliums ( $K^{39}$ ).

Von **K. W. Meißner** und **K. F. Luft** in Frankfurt a. M.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1937.)

Es wird die Hyperfeinstruktur der Kaliumresonanzlinien 7665 und 7699 Å mit einem leuchtenden Kaliumatomstrahl als Lichtquelle interferometrisch untersucht. Für die Kernspinaufspaltung des  $^2S_{1/2}$ -Terms ergibt sich in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen <sup>1) 2) 3) 4)</sup>  $\Delta\nu = 0,0156 \text{ cm}^{-1}$ , für die des  $^2P_{1/2}$ -Terms  $\Delta\nu = 0,0021 \text{ cm}^{-1}$ . Die Termordnung ist im Gegensatz zu dem Ergebnis von Jackson und Kuhn <sup>4) 5)</sup> regelrecht, das magnetische Kernmoment demnach positiv in Übereinstimmung mit den magnetischen Ablenkungsversuchen <sup>3)</sup>; sein Betrag ergibt sich aus der  $^2S$ -Aufspaltung zu 0,40 K. M., aus der  $^2P_{1/2}$ -Aufspaltung zu 0,30 K. M.

Nach der Atomstrahlmethode ergibt sich für das mechanische Kernmoment des Kaliums  $K^{39}$  der Wert  $I = \frac{3}{2} \cdot h/2\pi$  <sup>1)</sup> und für die Kernspinaufspaltung des  $^2S$ -Terms  $\Delta^2S_{1/2} = 0,0154 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}$ , woraus sich ein magnetisches Kernmoment  $\mu = 0,40$  Kernmagnetonen ergibt <sup>2)</sup>. Durch das von Rabi angegebene Verfahren ließ sich auch das Vorzeichen von  $\mu$  bestimmen, das sich als positiv ergab <sup>3)</sup>.

Die Ermittlung des mechanischen Kernmoments  $K^{39}$  aus der Hyperfeinstruktur ist noch nicht durchgeführt worden, könnte aber relativ leicht durch Intensitätsmessungen ermittelt werden. Dagegen konnte die Hyperfeinaufspaltung von Jackson und Kuhn <sup>4)</sup> an einem Kaliumatomstrahl in *Absorption* interferometrisch gemessen werden. Die Kaliumresonanzlinien 7699 Å und 7665 Å ergaben sich bei diesen Versuchen als enge Doppellinien mit den Wellenzahldifferenzen  $\Delta\nu_1 = 0,0163 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\Delta\nu_2 = 0,0141 \text{ cm}^{-1}$ . In der Ungleichheit der beiden  $\Delta\nu$ -Werte kommt zum Ausdruck, daß neben der Kernspinaufspaltung des  $^2S$ -Terms auch die der  $^2P$ -Terme mitwirkt. Unter der Annahme des mechanischen Kernmoments  $I = \frac{3}{2} \cdot h/2\pi$  ergibt sich (wie im Falle des Natriums) aus den  $\Delta\nu_1$ - und  $\Delta\nu_2$ -Werten die Aufspaltung des  $^2S_{1/2}$ -Terms zu  $\Delta^2S_{1/2} = 0,0152 \text{ cm}^{-1}$ , die des  $^2P_{1/2}$ -Terms zu  $\Delta^2P_{1/2} = 0,0033 \text{ cm}^{-1}$ .

Während der absolute Wert von  $\Delta^2S_{1/2}$  mit dem nach der Atomstrahlmethode ermittelten Betrag in guter Übereinstimmung ist, kommen Jackson und Kuhn hinsichtlich der Termordnung und damit hinsichtlich

<sup>1)</sup> S. Millman, Phys. Rev. **477**, 39, 1935. — <sup>2)</sup> M. Fox u. I. I. Rabi, ebenda **48**, 746, 1935. — <sup>3)</sup> I. I. Rabi und Mitarbeiter, unveröffentlicht; entnommen dem Bericht von H. A. Bethe u. R. F. Bacher, Rev. of Modern Physics **8**, 216, 218, 1936. — <sup>4)</sup> D. A. Jackson u. H. Kuhn, Nature **134**, 25, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 335, 1935. — <sup>5)</sup> D. A. Jackson u. H. Kuhn, Nature **137**, 108, 1936.

des Vorzeichens von  $\mu$  zu einem anderen Ergebnis: Aus den Intensitätsverhältnissen ihrer Absorptionsaufnahmen schließen sie auf verkehrte Lage der Feinterme und damit auf ein negatives magnetisches Moment  $\mu$ .

So überzeugend auch die Aufnahmen von Jackson und Kuhn<sup>1)</sup> und die Photometerkurven der Aufnahmen<sup>2)</sup> sein mögen, schien es uns doch wichtig zu sein, die Hyperfeinstruktur mit einem leuchtenden Kaliumatomstrahl zu untersuchen. Hier fallen die Schwierigkeiten eines

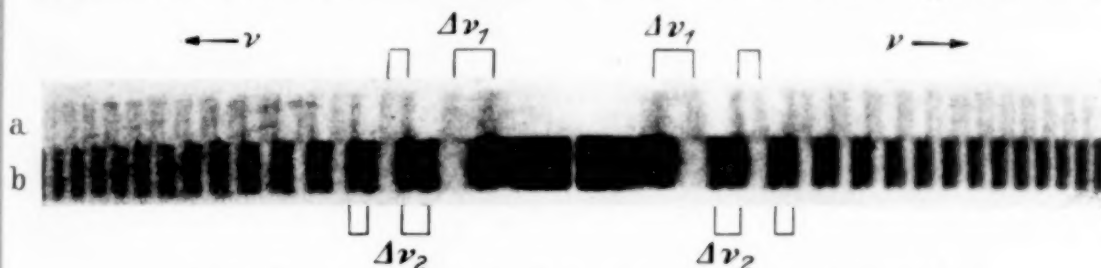


Fig. 1. Hyperfeinstruktur der Kaliumlinie 7699 Å (a) und 7665 Å (b).

schlecht definierten Untergrundes weg und bei genügend kleiner Schichtdicke tritt auch die Selbstabsorption nicht mehr störend in Erscheinung, so daß man ungefälschte Intensitätsverhältnisse beobachten kann.

Für die Untersuchung wurde die gleiche Apparatur verwendet, mit der wir die Hyperfeinstruktur der Natrium-D-Linien<sup>3)</sup> und die Struktur der <sup>2</sup>D-Terme des Natriums untersucht haben<sup>4)</sup>. Bei Interferometerdistanzen von 120 mm und 130 mm wurden eine Reihe von Aufnahmen gemacht, von denen die besten ausgemessen wurden. Die Schichtdicke des Atomstrahles betrug nur 2 mm; trotzdem war aber die Intensität genügend groß, um bei zweistündiger Exposition genügend geschwärzte Linien zu erhalten. Die Agfa-Platte 750 hart bewährte sich bei diesen Aufnahmen gut.

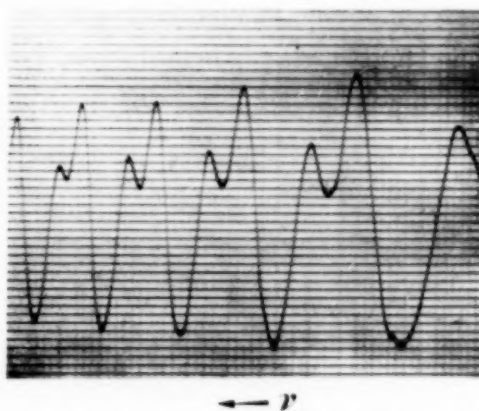


Fig. 2. Photometerkurve der Linie 7665 Å.

In Fig. 1 ist eine Aufnahme mit einem 120 mm-Etalon wiedergegeben. Die zusammengehörigen Doppellinien einer Ordnung sind zusammengefaßt. Bei den Interferometeraufnahmen nimmt die Wellenzahl  $r$  mit wachsendem

<sup>1)</sup> D. A. Jackson u. H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 335, 1935. — <sup>2)</sup> D. A. Jackson u. H. Kuhn, Nature **137**, 108, 1936. — <sup>3)</sup> K. W. Meißner u. K. F. Luft, Ann. d. Phys. (5) **28**, 667, 1937. — <sup>4)</sup> K. W. Meißner u. K. F. Luft, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissenschaften, im Druck; Ann. d. Phys. (5), im Druck.

Radius der Interferenzkreise einer bestimmten Ordnung zu, und so ist aus den Aufnahmen deutlich zu erschließen, daß sowohl bei der Linie 7699 Å als auch bei 7655 Å die *schwächere* Komponente des Hyperfeindubletts jeweils nach größeren Wellenzahlen liegt, wie es bei regelrechter Termordnung, also positivem magnetischem Kernmoment der Fall ist. Sehr deutlich ist der Intensitätsunterschied auch aus der Reproduktion einer Photometerkurve zu ersehen, die mit einem Zeißschen Registrierphotometer gewonnen wurde (Fig. 2).

Damit wird der Befund der Atomstrahlmethode durch unsere Versuche gestützt und die Frage nach dem Vorzeichen von  $\mu$  eindeutig geklärt.

Die Term aufspaltungen  $\Delta^2S_{1/2}$  und  $\Delta^2P_{1/2}$  ergeben sich, wie oben ausgeführt, aus den Wellenzahldifferenzen  $\Delta\nu_1$  und  $\Delta\nu_2$  der beiden Linien 7699 und 7665 Å unter der Annahme, daß  $i = 3/2$ , daß die theoretischen Intensitätsgesetze gelten und daß sich die Aufspaltung des  $^2P_{1/2}$ -Terms zur Gesamtaufspaltung des  $^2P_{3/2}$ -Terms wie 5:3 verhält.

Als Mittelwerte aus mehreren Messungen erhielten wir

$$\text{für die Linie 7699 Å: } \Delta\nu_1 = 0,0163 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{für die Linie 7665 Å: } \Delta\nu_2 = 0,0149 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}.$$

Hieraus folgen die Term aufspaltungen:

$$\Delta^2S_{1/2} = 0,0156 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta^2P_{1/2} = 0,0021 \text{ cm}^{-1}.$$

Nach den Goudsmit-Fermi-Segréschen Formeln<sup>1)</sup> erhält man hieraus für das Kernmoment  $\mu$  folgende Werte:

Aus  $\Delta^2S_{1/2}$  folgt  $\mu = 0,40$ , aus  $\Delta^2P_{1/2}$  folgt  $\mu = 0,30$  Kernmagnetonen.

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den anderweitigen Messungen, besonders mit den nach der magnetischen Methode erhaltenen Werten.

Auf eine Diskussion der Gründe, die ein anderes Intensitätsverhältnis der Hyperfeindubletts in den Experimenten von Jackson und Kuhn<sup>2)</sup> verursacht haben, soll hier nicht eingegangen werden. Ohne genaue Kenntnis der von diesen Autoren verwendeten Emissionslichtquelle lassen sich bestimmte Aussagen nicht machen. Sehr wahrscheinlich wurde durch die unsichere Definition des von dieser Lichtquelle erzeugten Untergrundes die Verkehrtheit der Terme vorgetäuscht.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, Mai 1937.

<sup>1)</sup> S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, 636, 1933; E. Fermi u. E. Segré, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933. — <sup>2)</sup> D. A. Jackson u. H. Kuhn, Nature **134**, 25, 1934; Proc. Roy. Soc. (A) **148**, 335, 1935.



## Vergleich der Kathodenzerstäubung reiner und oxydbedeckter Magnesiumoberflächen.

Von A. Güntherschulze und Hans Betz.

(Eingegangen am 3. Juni 1937.)

Die Kathodenzerstäubung einer mit MgO bedeckten Mg-Kathode beträgt nur etwa  $4\frac{0}{100}$  von der einer reinen Mg-Oberfläche. Ähnlich gering ist die Kathodenzerstäubung von Mg in  $H_2$ . In He ist die Zerstäubung von Mg Null. — Als Erklärung der geringen Zerstäubung von Oberflächen, die aus Mg-Verbindungen bestehen, wird vorgeschlagen, daß in diesem Fall das Mg in Form von Ionen vorhanden ist, also auch in Ionenform zerstäubt wird. Die Mg-Ionen werden aber sofort durch ihre Ladung zur Kathode zurückgezogen. Entweichen können nur diejenigen, die auf ihrem kurzen Ausflug über die Kathodenoberfläche hinaus ein Elektron einfangen.

Die äußerst geringe Kathodenzerstäubung von Mg- oder Al-Kathoden ist seit langem bekannt. Ebenso, daß die Zerstäubung in reinen Edelgasen bei längerer Einschaltung plötzlich sehr groß wird. Als Ursache ist erkannt, daß Al- und Mg-Oberflächen in der Regel mit Oxyd bedeckt sind und daß dieses Oxyd sehr schwach zerstäubt. Sobald es in reinen Edelgasen weggestäubt ist und das reine Metall zum Vorschein kommt, setzt die kräftige, dem Metall zugehörige Zerstäubung ein.

Es ist aber bisher weder eine stichhaltige Erklärung dieser Eigentümlichkeit, noch hinreichendes Zahlenmaterial veröffentlicht worden. Gelegentlich wurde angenommen, daß die Oxyde schwächer zerstäuben, weil ihre Verdampfungswärme wesentlich größer ist als die der Metalle und weil die Kathodenzerstäubung als eine Art Punktverdampfung angesehen wird. Die Versuche von Konrad Meyer und Güntherschulze<sup>1)</sup> widersprechen dem jedoch durchaus. Nach ihnen wird jedenfalls in Quecksilberdampf unter gleichen elektrischen Verhältnissen stets die gleiche Menge Atome unabhängig vom Material der Kathode zerstäubt. Bei 1000 Volt bringt ein auf die Kathode prallendes Quecksilberion je ein Kathodenatom zur Verdampfung, ganz gleichgültig wie groß dessen Verdampfungswärme ist. Es liegt kein Grund für die Annahme vor, daß das in anderen Gasen anders ist. Folglich kann die größere Verdampfungswärme der Oxyde nicht die äußerst schwache Kathodenzerstäubung von MgO und  $Al_2O_3$  erklären.

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **71**, 279, 1931.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde die Kathodenzerstäubung von reinem und oxydbedecktem Mg untersucht. Die Methode war der in einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> benutzten ähnlich. In dieser Arbeit war gezeigt worden, daß, wenn einer hinreichend großen Kathode eine ebenfalls hinreichend große Auffangplatte planparallel gegenübergestellt wird, die in der Amperestunde auf die Auffangplatte gelangende Metallmenge  $Q$  durch die Formel

$$Q = \frac{C \cdot U}{d \cdot p}$$

gegeben ist. Die Konstante  $C$

$$C = \frac{Q \cdot d \cdot p}{U}$$

ist nur noch vom Kathodenmaterial und der Gasart abhängig. Dabei ist  $U$  der Kathodenfall,  $d$  der Abstand Kathode—Auffangplatte,  $p$  der Gasdruck.

Die Versuche wurden in einem großen Rezipienten von 26 cm Durchmesser und 30 cm Höhe, 16 Liter Inhalt vorgenommen, der auf eine eiserne Grundplatte aufgekittet war. Die Kathode war eine Scheibe aus reinem Mg von 100 cm<sup>2</sup> Kathodenoberfläche (11,3 cm Durchmesser) und 1 cm Dicke. Alle Flächen bis auf die untere waren durch eine Überfangglocke aus Messing gegen die Entladung abgeschirmt. Die Kathode war magnetisch in der Höhe verstellbar. Auf der eisernen Grundplatte lag eine Scheibe aus Pt-Folie von 24 cm Durchmesser als Aufnahmeffläche. Der Kathodenfall wurde auf 2000 Volt eingestellt und konstant gehalten. Die durch die Entladung fließende Elektrizitätsmenge wurde mit einem von seinem Nebenschluß befreiten Stiazähler gezählt. Nach Schluß des Versuches wurde die Gewichtszunahme des Auffangbleches gemessen, sodann das Mg mit Schwefelsäure gelöst und nach Eindampfen und Abrauchen der freien Säure als Sulfat gewogen. Endlich wurde diese Wägung noch durch die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit des in 70 cm<sup>3</sup> Wasser gelösten MgSO<sub>4</sub> kontrolliert.

*I. Kathodenzerstäubung von reinem Mg in Ar.* Eine in Luft befindliche Mg-Oberfläche ist stets mit Oxyd bedeckt. Um dieses vor Beginn der eigentlichen Versuche zu beseitigen, wurde die Mg-Platte in den obersten Teil des Rezipienten gehoben und dort die Zerstäubung bei 2000 Volt eingeleitet. Solange sich noch Oxyd auf der Oberfläche befindet, liegt unmittelbar vor der Kathode eine äußerst dünne, helleuchtende, grüne

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, Kathodenzerstäubung II, ZS. f. Phys. **38**, 575, 1926.

Zone<sup>1)</sup>. Die Zerstäubung wurde fortgesetzt, bis diese Leuchtzone völlig verschwunden war. Das dabei zerstäubende Oxyd schlug sich fast völlig an den Seitenwänden des Rezipienten nieder. Der Stiazähler war während dieser Zeit kurzgeschlossen. Erst wenn die Kathode sauber gestäubt und der Auffangplatte soweit genähert war, wie die Glimmentladung erlaubte, wurde der Stiazähler eingeschaltet.

Die Schwierigkeit bei den Versuchen liegt im folgenden: Um Störungen durch die Gefäßwände zu vermeiden und häufig die Gefäße bequem öffnen zu können, muß in Rézipienten gearbeitet werden. Diese können nicht so hochgradig vor dem Versuch entgast werden, wie hoch erhitzbare, ganz aus Glas bestehende Entladungsgefäße. Also ist zu befürchten, daß während des Versuches noch unedle Gase in die Entladung diffundieren. Diese drücken aber sofort durch Verbindungsbildung die Zerstäubung sehr stark herunter. Durch schnelle kräftige Zerstäubung kann dem entgegen gearbeitet werden. Der größte erhaltene Zerstäubungswert kann als der richtigste angesehen werden, wobei immer mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß die vollkommen ungestörte Zerstäubung noch etwas größer ist.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Kathodenzerstäubung von reinem Mg in Ar.  
 $U = 2000$  Volt.

$Q$ mg/Ah	$d$ cm	$p$ Torr	$C$
14 120	3,05	0,0800	1,725
11 120	4,52	0,0793	1,992

Hiernach ergibt sich also als wahrscheinlichster Wert eine Konstante  $C = 2$ .

Zum Vergleich wurde ebenfalls in reinem Ar Pt zerstäubt. Es ergab sich:

$Q$ mg/Ah	$d$ cm	$p$ Torr	$C$
12 980	3,05	0,1072	2,124

Also nur wenig mehr.

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **71**, 246, 1931.

Nach der Regel, daß die Konstante  $C$  dem Atomgewicht proportional ist, sollte nach der Konstante des Pt für Mg der Wert  $C = 0,25$  erwartet werden.

Die Zerstäubung von Mg ist also überraschend groß.

*II. Kathodenzerstäubung einer oxydbedeckten Mg-Oberfläche in  $O_2$ .* Als Gas konnte in diesem Falle nicht Ar benutzt werden, weil dauernd neuer Sauerstoff nötig war, um die durch die Zerstäubung weggetrommelte Oxydschicht zu ersetzen. Es blieb nur die Verwendung von  $O_2$  übrig.

Die während der Versuche nachgefüllte Sauerstoffmenge entspricht der für die zerstäubte MgO-Menge erforderlichen Sauerstoffmenge.

Die Versuche ergaben.

Tabelle 2. Zerstäubung von MgO in  $O_2$ .  
( $Q$  ist die Mg-Menge.)  $U = 2000$  Volt.

$U$ Volt	$Q$ mg/Ah	$d$ cm	$p$ Torr	$C$
2000	14,3	5,73	0,0238	$0,98 \cdot 10^{-3}$
2000	30,5	5,70	0,02222	$1,73 \cdot 10^{-3}$
2000	48,8	3,85	0,0290	$2,73 \cdot 10^{-3}$
2000	28,8	4,45	0,0240	$1,54 \cdot 10^{-3}$
1600	15,9	4,55	0,0540	$2,46 \cdot 10^{-3}$
1200	31,1	2,93	0,0500	$3,79 \cdot 10^{-3}$
				$2,20 \cdot 10^{-3}$

Hiernach ist die Zerstäubung von Mg als Oxyd in  $O_2$  nahezu ein Tausendstel von der als Metall in Ar. Nun ist aber bei gleichem Metall die Zerstäubung in Ar größer als in  $O_2$ . Zur Messung dieses Zerstäubungsverhältnisses wurde Pt sowohl in Ar wie in  $O_2$  zerstäubt. Es ergab sich:

$$C_{Ar} = 2,12,$$

$$C_{O_2} = 0,542.$$

Bei Verwendung des sich aus diesen beiden Werten ergebenden Umrechnungsfaktors ergibt sich, daß die Zerstäubung von MgO in  $O_2$  rund 4 pro Mille von der Zerstäubung beträgt, die Mg in  $O_2$  haben würde, wenn eine oxydfreie Zerstäubung in diesem Gas möglich wäre.

*III. Zerstäubung von Mg in  $H_2$  und in He.* Zur Ergänzung wurde Mg in  $H_2$  zerstäubt. Auch hier ist die Bildung einer Verbindung auf der Mg-Oberfläche anzunehmen, da auch hier Mg sehr langsam zerstäubt. Es ergab sich

$$C = 0,35 \cdot 10^{-3}.$$



Endlich wurde eine Zerstäubung von reinem Mg in He durchgeführt. Früher war gefunden, daß in He überhaupt keine Kathodenzerstäubung vorhanden ist. Da nun Mg in Ar sehr viel stärker zerstäubt, als seinem Atomgewicht entspricht, war zu prüfen, ob vielleicht hier in He doch noch Zerstäubung vorhanden sei. Die Versuchsschwierigkeit bestand darin, daß, wie bereits früher erwähnt, die letzten Reste von Verunreinigungen nicht vor den Versuchen beseitigt werden konnten, sondern erst durch die Entladung verschwanden, so daß sie zerstäubten, bis sie gebunden wurden.

Der Versuch, der erst begonnen wurde, als die grüne Leuchtzone verschwunden, die Mg-Oberfläche also rein war, ergab bei 2000 Volt,  $d = 5,45$  cm,  $p = 0,0657$  Torr,  $Q = 79$  mg/Ah

$$C = 14,2 \cdot 10^{-3}.$$

Nun verhalten sich die freien Weglängen von Ar und He wie 635:1798. Wird mit diesem Verhältnis multipliziert, weil die Diffusionsgeschwindigkeit um so größer, je größer die freie Weglänge, so ergibt sich

$$C_{\text{corr}} = 5,02 \cdot 10^{-3}.$$

Die Zerstäubung beträgt also reichlich 2 pro Mille von der unter gleichen Verhältnissen im Ar vorhandenen. Eine derartige Zerstäubungsmenge ist aber lediglich infolge von nicht vermeidbaren Verunreinigungen durchaus zu erwarten. Hiernach dürfte auch die Zerstäubung von reinem Mg in He Null sein.

*IV. Deutung der geringen Zerstäubung von MgO oder MgH<sub>2</sub>.* Eingangs war erwähnt, daß die höhere Verdampfungswärme der Verbindungen nicht zur Erklärung der so außerordentlich geringen Zerstäubung herangezogen werden kann. Dagegen scheint uns folgende Deutung brauchbar:

Wenn die Oberfläche aus reinem Mg besteht, so werden durch die aufprallenden Ionen Mg-Atome verdampft, die wie Gasatome durch das Gas zur Auffangfläche diffundieren.

Ist jedoch die Oberfläche von einer Mg-Verbindung bedeckt, so sind keine Mg-Atome, sondern nur Mg-Ionen in ihr vorhanden. Es verdampfen also bei der Zerstäubung Mg-Ionen und O-Ionen. Die Mg-Ionen aber werden infolge ihrer doppelten positiven Ladung sofort zur Kathode zurückgezogen. Ungestört diffundieren können nur diejenigen, denen es auf ihrem kurzen Ausflug gelingt, ein Elektron einzufangen. Das sind aber nur sehr wenige. Oliphant und Moon<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß beim Aufprall von K-Ionen

<sup>1)</sup> M. L. E. Oliphant u. P. B. Moon, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 388, 1930.

von 600 Volt (Vakuum) die Austrittsenergie zerstäubter Al-Atome 8 bis 12,5 e-Volt beträgt. Beträgt der Kathodenfall 2000 Volt und die Dicke des Dunkelraumes etwa 3 cm, so ist die Feldstärke an der Kathode fast das Doppelte der mittleren, also 1333 Volt/cm. Das würde mit der obigen Austrittsenergie von 10 e-Volt eine Schichtdicke von 0,08 mm ergeben, innerhalb deren die Mg-Ionen zur Kathode zurückgezogen werden. In dieser Schicht würde sich dann eine ziemlich beträchtliche Konzentration von Mg-Ionen befinden. Offenbar ist die Rechnung nur eine ganz rohe Überschlagsrechnung. Für eine genauere fehlen die exakten Daten.

Es wurde versucht, die Kathodenzerstäubung von MgO dadurch wesentlich zu vergrößern, daß mit Hilfe eines Gitters das Feld unmittelbar vor der Kathode umgekehrt wurde. Es ergab sich jedoch, daß durch das Gitter so große Störungen der Entladung und Zerstäubung hervorgerufen wurden, daß schlüssige Ergebnisse nicht erwartet werden konnten. Deshalb wurden die Versuche darüber nicht zu Ende geführt.

---

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

## **„Vergleich der Kathodenzerstäubung von Kupfer in leichtem mit der in schwerem Wasserstoff.“**

Von A. Güntherschulze.

(Eingegangen am 3. Juni 1937.)

Die bei 2000 Volt Kathodenfall durchgeführten Versuche ergeben, daß die Kathodenzerstäubung von Kupfer in leichtem und schwerem Wasserstoff völlig gleich ist.

In He ist die Kathodenzerstäubung Null. Bei den anderen Gasen steigt sie in der Reihe H, Ne, N, Ar an. Diese Reihe erweckt den Eindruck, als ob die Masse der stoßenden Ionen eine Rolle spiele. Es erschien deshalb von Interesse, die Kathodenzerstäubung in  $H_2^1$  und  $H_2^2$  zu vergleichen, da sich die beiden Ionen in diesem Falle lediglich durch die Masse unterscheiden.

Die Versuchsanordnung war ganz die gleiche, wie bei der vorhergehenden Untersuchung über die Zerstäubung von Mg. Die beiden Gase waren durch längeres Aufbewahren über Na hochgradig getrocknet. Die Entladungsstromstärke betrug etwa 20 mA. Die Versuchsdauer 100 Minuten. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge wurde mit dem Knallgasvoltmeter bestimmt. Die auf die Pt-Scheibe von 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche aufgestäubte Kupfermenge wurde unmittelbar durch Wägung ermittelt. Mit größter Sorgfalt wurde darauf geachtet, daß die Versuche in beiden Gasen in völlig gleicher Weise durchgeführt wurden. Die Schwankungen in den Ergebnissen rühren im wesentlichen daher, daß die Zerstäubung Gas bindet, so daß der Druck während der Versuche sank und durch öfteres Nachfüllen neuen Gases auf den alten Wert gebracht werden mußte. Da nun die Stromstärke dem Quadrat des Druckes proportional ist, genügt einfaches Mitteln der Drucke nicht. Die größeren Drucke haben größeres Gewicht als die kleineren. Nach einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> ist die in der Amperestunde zerstäubende Menge  $Q$  durch die Gleichung

$$Q = \frac{C \cdot U}{d \cdot p}$$

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **38**, 575, 1937.

gegeben, wo  $C$  eine für das betreffende Metall und Gas charakteristische Konstante,  $U$  der Kathodenfall,  $d$  der Abstand der Auffangplatte und  $p$  der Gasdruck ist.

Es wurde deshalb für beide Gase aus den Versuchen die für die Kombination Gas-Kupfer charakteristische Konstante

$$C = \frac{Q \cdot d \cdot p}{U}$$

berechnet.

Die Ergebnisse sind in der Reihenfolge, in der sie durchgeführt wurden, in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle.

Gasart:	Q mg/Ah	U Volt	d cm	p Torr	C	
					H <sub>2</sub> <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> <sup>1</sup>
2	1840	2000	4,00	0,1550	0,570	
2	2003	2000	4,00	0,1513	0,606	
1	2370	2000	4,00	0,1248		0,591
1	2216	2000	4,00	0,1378		0,611
2	1968	2000	4,00	0,1553	0,611	
1	2673	2000	4,00	0,1087		0,581
1	2610	2000	3,50	0,1357		0,620
2	2103	2000	3,50	0,169	0,621	
				Mittel:	0,602	0,601

Aus der Tabelle folgt: Die Kathodenzerstäubung von Kupfer ist in leichtem und schwerem Wasserstoff völlig gleich. Die so stark verschiedene Kathodenzerstäubung der verschiedenen Edelgase ist also nicht durch ihre verschiedene Masse, sondern durch andere Eigenschaften bedingt.

Herrn Sepp Hirn möchte ich für seine Hilfe bei den Versuchen auch an dieser Stelle danken.



(Mitteilung aus dem Laboratorium der Zeiß Ikon A. G.)

## Über die Natur der Sperrschicht von Selensperrschichtzellen.

Von P. Görlich in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1937.)

Es wird gezeigt, daß das Aufstäuben der Sperrelektrode durch Kathodenzerstäubung zu größeren Zellenempfindlichkeiten führt, als das Aufdampfen im Hochvakuum. Ferner wird versucht, den Einfluß der an der Selenoberfläche gebildeten Oxyde klarzustellen. Die Ergebnisse werden benutzt, um Aussagen über die Natur der Sperrschicht von Selensperrschichtzellen zu machen.

Die bisher veröffentlichten Versuchsergebnisse über Selensperrschichtzellen bilden noch keine befriedigende Grundlage, um sichere Aussagen über die Natur der Sperrschicht zu machen. Der Grund mag in der Hauptsache darin liegen, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr zu wünschen übrig läßt. Man ist gezwungen, zur serienmäßigen Herstellung der Zellen überzugehen und die sich daraus ergebenden Mittelwerte zur Auswertung heranzuziehen. Im folgenden sollen einige Resultate, die an größeren Stückzahlen erhalten worden sind, mitgeteilt und zur Diskussion gestellt werden. Es wird versucht, Aussagen über die Natur der Sperrschicht zu machen.

Zieht man außer der Schottkyschen Theorie und den Theorien von Wilson, Teichmann, Pelz, Lange u. a. auch die ältere geometrische Kontakttheorie in den Bereich des Möglichen, so könnte man sich die Sperrschicht auf folgende Weise entstanden denken:

1. durch Bildung einer oberflächlichen Selenoxydschicht, wobei in der Hauptsache an die Bildung von  $\text{SeO}_2$  oder  $\text{SeO}_3$  gedacht werden kann;
2. durch Bildung von Selenidschichten;
3. durch Bildung einer dünnen Schicht einer nicht lichtempfindlichen Modifikation oder durch Einlagerung von Bezirken nicht lichtempfindlicher Modifikationen in die lichtempfindliche;
4. durch Gasadsorption an der Oberfläche der Selenschicht;
5. durch Aufrauhung der Selenoberfläche.

Es ist durchaus möglich, daß auch mehrere der genannten Ursachen gleichzeitig bei der Bildung der Sperrschicht in Frage kommen.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Art des Füllgases bei der Kathodenzerstäubung einen entscheidenden Einfluß auf die Größe des Photostromes hat. Damals wurde in Anlehnung an die Teichmannsche Trichtertheorie angenommen, daß die oberflächlich adsorbierten Gasatome einen flächenhaften Kontakt verhindern. Dadurch fanden die bei Temperaturerhöhung auftretenden reversiblen und irreversiblen Erscheinungen eine zwangslose Erklärung<sup>2)</sup>. Es erschien nicht notwendig, eine Selenoxydschicht an der Oberfläche anzunehmen, weil bei Temperaturen bis 100° C ein Zerfall der Selenoxyde nicht zu erwarten ist. In letzter Zeit ist eine weitere Mitteilung erschienen<sup>3)</sup>, die als gewisse Stütze dieser Anschauungen angesehen werden kann, obwohl ähnliche Beobachtungen auch an Cu<sub>2</sub>O-Zellen, bei denen die Natur der Sperrschicht weitgehend geklärt erscheint, gemacht worden sind<sup>4)</sup>. Freivert konnte zeigen, daß eine starke Herabsetzung der Empfindlichkeit und des inneren Widerstandes eintrat, wenn die Zellen im Hockvakuum aufbewahrt wurden. Bei Wiederholung dieser Versuche konnten von uns die Beobachtungen Freiverts bestätigt werden, wenngleich von uns nur geringere Widerstands- und Empfindlichkeitsvermindierungen beobachtet wurden. Die Ergebnisse stehen jedenfalls nicht im Gegensatz zur Annahme der Gasadsorption. Schwerer lassen sich die Beobachtungen deuten, wenn lediglich die Bildung einer dünnen Schicht einer nicht lichtempfindlichen Modifikation, einer Selenoxydschicht oder einer Selenidschicht angenommen wird. Eine Modifikationsänderung oder ein Zerfall der Selenverbindungen im Vakuum ist nicht zu erwarten. Auch kann wohl kaum angenommen werden, daß nur die Sperrelektrode im Vakuum von adsorbierten Gasen befreit wird, denn die Entgasung der Sperrelektrode ließe bei gleicher optischer Absorption eine Vergrößerung der Leitfähigkeit und damit eine Vergrößerung des Photostromes erwarten. Man darf annehmen, daß die an der Sperrschicht adsorbierten Gasatome zum Teil in die Sperrelektrode wandern und dort entweder die bereits frei gewordenen Gasatome ersetzen oder durch Vergrößerung des Gasgehaltes die Leitfähigkeit der Sperrelektrode verringern. Der Vorgang ist irreversibel.

<sup>1)</sup> P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. **16**, 268, 1935. — <sup>2)</sup> Natürlich müssen auch die nicht umkehrbaren Änderungen des Widerstandes dünner Schichten bei Temperaturerhöhung, die z. B. von L. Hamburger u. W. Reinders (Rev. trav. chim. **50**, 441, 1931), R. S. Bartlett (Phil. Mag. **5**, 848, 1928) und J. H. de Boer u. H. H. Kraak (Rev. trav. chim. **55**, 941, 1936) beobachtet werden konnten, in Rechnung gesetzt werden. — <sup>3)</sup> S. Freivert, Techn. Phys. USSR. **3**, 266, 1936. — <sup>4)</sup> A. N. Kronhaus, Phys. ZS. d. Sowjetunion **9**, 461, 1936.

In Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>1)</sup> wurde früher gefunden, daß das Aufdampfen der Sperrelektrode im Hochvakuum zu geringerer Empfindlichkeit führt, als die Kathodenzerstäubung. Indessen wird von Preston<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß durch direktes Aufdampfen beachtliche Erfolge erzielt worden seien. Es ist dieser Arbeit aber nicht zu entnehmen, welches Verfahren zu günstigeren Ergebnissen führt. Es erschien daher wünschenswert, über weitere Versuche in dieser Richtung zu berichten. Als Sperrelektrodenmaterial wurde Silber wegen seiner leichten Verdampfung verwendet. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 zusammengestellt. Jeder Kurve liegen die Werte von mindestens 50 Zellen zugrunde.

Man erkennt zunächst, daß die Kathodenzerstäubung der Verdampfung überlegen ist. Die Fig. 1 erlaubt, noch zwei weitere Feststellungen zu treffen:

1. Die Maxima der Stromausbeute liegen an nahezu gleicher Stelle, gleichgültig, ob Silber aufgestäubt oder aufgedampft worden ist (vgl. 1 a und 1 b). Bestäubt man hingegen mit Platin (vgl. 1 c), so liegt das Maximum bei geringeren Schichtdicken.

Wir glauben, daß der Unterschied in der Lage der Maxima vorwiegend darauf zurückzuführen ist, daß im Falle des Silbers bereits Selenidbildung auftritt, zumal Silber in feiner Verteilung auf die Selenoberfläche auftritt. Diese Annahme führt zu folgender Überlegung: Jenseits der Maxima für Silber, also nach geringeren Schichtdicken hin, besteht die Sperrelektrode mehr und mehr aus Silberselenid. Nach der Wilsonschen Theorie könnte die Zahl der Störstellen zu groß werden. Außerdem wird der Ableitewiderstand der Sperrelektrode mit geringerer Schichtdicke immer größer, weil

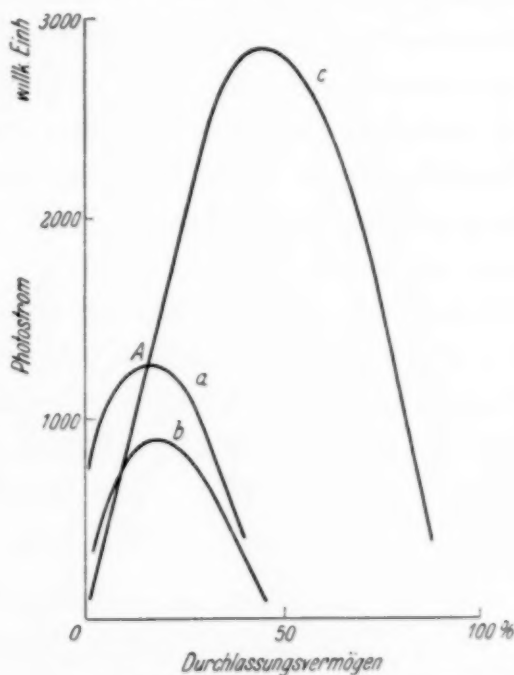


Fig. 1. Abhängigkeit des Photostromes vom Durchlassungsvermögen der Sperrelektrode.

- a) Sperrelektrode (Silber) kathodisch aufgestäubt,
- b) Sperrelektrode (Silber) aufgedampft,
- c) Sperrelektrode (Platin) kathodisch aufgestäubt.

<sup>1)</sup> M. Borissow, C. Sinelnikow u. A. Walther, Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 146, 1933; P. Görlich, l. c. — <sup>2)</sup> J. Preston, Inst. Electr. Engin. **79**, 424, 1936; vgl. auch F. A. Makowski, Phys. Journ. (russ.) **6**, 329, 1936.

der prozentuale Anteil des metallischen Leiters wegen der Selenidbildung abnimmt<sup>1)</sup>).

2. Die Kurve 1c (Platin) schneidet die Kurve 1a (Silber) im Punkte A und verläuft nach größeren Schichtdicken unterhalb der Kurve 1a.

Es ist möglich, diesen Verlauf in folgender Weise zu erklären: Stellt man sich die Sperrschicht nach der geometrischen Kontakttheorie als eine zwischen Selen und Sperrelektrode liegende Gasschicht vor, die einen flächenhaften Kontakt verhindert, so wird für den Fall, daß selenidbildende Sperrelektrodenmetalle verwendet werden, im allgemeinen der Widerstand der zwischen den Gasatomen liegenden Bezirke geringer werden; denn die Leitfähigkeit der Selenide ist in den meisten Fällen größer als die Leitfähigkeit des reinen Selen. Nach der Störstellentheorie hingegen wird man annehmen, daß im Falle des aufgestäubten Platins unterhalb des Punktes A weniger Störstellen vorhanden sind als im Falle des Silbers. Diese Betrachtungen führen unmittelbar zur Herstellung von Zellen mit Zwischenschichten. Damit ist die frühere Annahme<sup>2)</sup>, daß bei Verwendung chemisch reaktionsfähigerer Metalle der Widerstand der Sperrschicht vergrößert wird, hinfällig. Das damals zur Verfügung stehende Versuchsmaterial ließ diese Zusammenhänge noch nicht erkennen.

Es ist weiterhin ziemlich sicher, daß die Selenoberflächen der nach unserem Herstellungsverfahren formierten Zellen Selenoxyde enthalten. Die Zellen werden, wie früher bereits angegeben worden ist, bis zu einer Temperatur von 219° C in der Luft erhitzt, um die lichtempfindliche Modifikation zu erhalten. Es können dann an der Oberfläche Selenoxyde niedriger Oxydationsstufen entstehen; vor allem ist mit der Bildung von  $\text{SeO}_2$  und  $\text{SeO}_3$  zu rechnen. Offen war dagegen die Frage, ob die Oxyde die Sperrschicht beeinflussen oder an ihrer Bildung beteiligt sind. Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, wurden formierte Zellen ohne Sperr-elektrode in destilliertes Wasser gelegt. Es ergab sich eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers, die auf die Lösung der oberflächlichen Selenoxyde schließen ließ. Außerdem konnte festgestellt werden, daß sich rotes Selen in feiner Verteilung über den Zellen absetzte. Die Abscheidung des roten Selen dürfte auf Zersetzungserscheinungen der im Wasser gelösten Selenverbindungen zurückzuführen sein. Nicht formierte Zellen, die also der

<sup>1)</sup> Durch die Unterschiede in der Lichtabsorption und der metallischen Leitfähigkeit der Sperrelektrodenmetalle ist nach den bisher veröffentlichten Werten die Differenz der Maxima nicht zu erklären. — <sup>2)</sup> P. Görlich, ZS. f. techn. Phys. 16, 271, 1935.



Einwirkung des Luftsauerstoffs bei höheren Temperaturen nicht ausgesetzt waren, zeigten diese Erscheinungen nicht.

Die formierten und mit destilliertem Wasser behandelten Zellen wurden dann wie gewöhnlich mit einer kathodisch aufgetragenen Platinsperr-elektrode versehen. Die Ergebnisse zeigt Fig. 2. Das Maximum der Ausbeute liegt bei der gleichen Schichtdicke wie das Maximum der Kurve 1c. Die Größe des Photostromes ist um 20% gegenüber der Kurve 1c gesunken. Nach diesem verhältnismäßig starken Eingriff in die Oberflächenstruktur der formierten Zellen hätte man wohl ein stärkeres Absinken des Photostromes erwartet.

Es lag nahe, nunmehr das Formieren der Zellen unter Ausschluß des Sauerstoffs vorzunehmen. Zu diesem Zwecke wurde in den Formierofen während des Formier-vorganges Stickstoff eingeleitet<sup>1)</sup>. Die Kathodenzerstäubung erfolgte darauf in verschiedenen Gasen, und zwar in Luft, in  $N_2$  und in  $O_2$ . Es ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß erstens

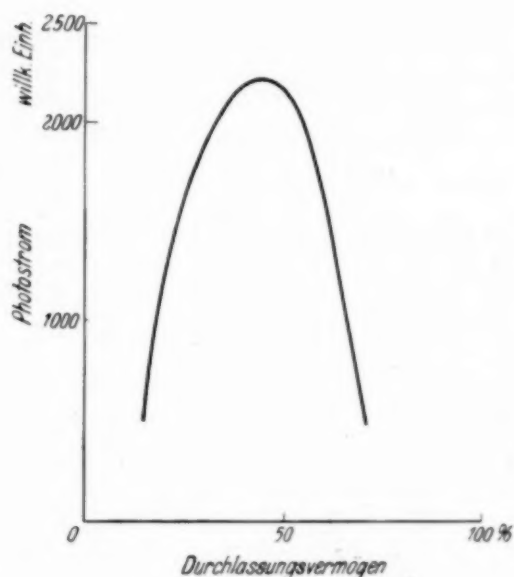


Fig. 2. Abhängigkeit des Photostromes vom Durchlassungsvermögen der Sperrelektrode. Zellen formiert und mit destilliertem Wasser behandelt.

bei der Kathodenzerstäubung in Luft die Empfindlichkeiten der Zellen etwa 6,5% über den in Kurve 1c angegebenen liegen und zweitens in Übereinstimmung mit früheren Befunden<sup>2)</sup> in  $N_2$  bzw.  $O_2$  die Empfindlichkeiten gegenüber der Kurve 1c 30% bzw. 22% niedriger ausfallen. Die Deutung dieser Ergebnisse in Verbindung mit den in den vorhergehenden Abschnitten wiedergegebenen stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Man kann nach unserer Ansicht, besonders unter Berücksichtigung der Arbeiten von Olson und Meloche<sup>3)</sup>, die Mitwirkung von Selenoxyden an der Oberfläche des Selen nicht in Abrede stellen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß

<sup>1)</sup> Legt man die in Stickstoff formierten Zellen in destilliertes Wasser, so ist weder eine Änderung der Leitfähigkeit des Wassers zu beobachten, noch setzt sich rotes Selen über den Zellen ab. — <sup>2)</sup> Vgl. P. Görlich, l. c. S. 271. — <sup>3)</sup> E. Olson u. V. W. Meloche. Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2514, 1936, und frühere Arbeiten.

beim Formierprozeß unter Lufteinwirkung vielleicht eine zu starke Oxydschicht entsteht und zu wenig lichtempfindliche Zentren unter der Sperrschicht liegen. Dabei ist es gleichgültig, ob  $\text{SeO}_2$  oder  $\text{SeO}_3$  oder andere Selenoxyde gebildet worden sind.

Bei der Formierung im Stickstoffstrom und darauf folgender Kathodenzerstäubung in Luft hingegen ist die Menge der entstandenen Oxyde wahrscheinlich wesentlich geringer, so daß die Oxyde gemeinsam mit den adsorbierten Gasatomen die Oberfläche des Selens inselartig bedecken. Dabei bleibt die Frage offen, ob bei der Kathodenzerstäubung ein anderes Oxyd als beim Formierprozeß in Luft entsteht.

Eine andere Deutung ist mit Hilfe der Störstellentheorie möglich. Wenn die Zelloberfläche vor der Kathodenzerstäubung bereits mit Oxyden voll besetzt ist, können die bei der Zerstäubung entstehenden Oxyde nicht mehr als Störstellen in die Oberfläche eindringen.

*Zusammenfassung.* Versuche bei der Serienherstellung von Selen-sperrschichtzellen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß an der Oberfläche des Selens Selenoxyde und adsorbierte Gasatome in dünner Schicht oder inselartig verteilt liegen.

Mit diesen Betrachtungen steht außerdem im Einklang, daß das Maximum der Ausbeute  $\text{N}_2$ -formierter Zellen bei größeren Dicken der Sperrelektrode lag, als das der Zellen, deren Formierung unter Lufteinwirkung erfolgte.

Für wertvolle Hilfe bei den Messungen bin ich Herrn W. Lang zu Dank verpflichtet.

## Eine Methode zur Messung elastischer Konstanten ferromagnetischer Stoffe.

Von **Ivan Šimon** in Prag.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1937.)

Rechteckige dünne Platten können zwei Arten von mechanischen Längsschwingungen ausführen, woraus die zwei Elastizitätskonstanten, nämlich der Dehnungsmodul  $E$  und die Poissonsche Konstante  $\sigma$  ermittelt werden können. Diese Methode kann man besonders erfolgreich zur Bestimmung elastischer Konstanten bei ferromagnetischen Stoffen anwenden, die magnetostriktiv bequem in Schwingungen gebracht werden.

Rechteckige, homogene, isotrope Platten, deren Kantenlängen im Verhältnis zweier ganzen Zahlen zueinander stehen, können zwei Arten von Längsschwingungen ausführen, wie aus der Arbeit von Petržílka hervorgeht<sup>1)</sup>. Diese Schwingungen erfolgen entweder nur in Richtung der einen Kante, oder in Richtungen der beiden Kanten gleichzeitig. Die Frequenzen dieser beiden Schwingungsarten sind Funktionen vom Dehnungsmodul  $E$  und der Poissonschen Konstante  $\sigma$  und werden durch zwei voneinander verschiedene Ausdrücke gegeben, die also zwei Gleichungen für die Berechnung der zwei unbekannten elastischen Konstanten liefern.

Ferromagnetische Stoffe (besonders Stahl und andere technisch wichtige Eisenlegierungen) sind für die Untersuchungen mittels der vorliegenden Methode besonders geeignet, weil sie infolge ihrer magnetostriktiven Eigenschaften in einem magnetischen Wechselfeld betreffender Frequenz in Schwingungen versetzt werden können. Wenn es sich um kleinere Platten (Kantenlänge gleich 2 bis 3 cm) handelt, so liegen ihre Eigenfrequenzen ziemlich hoch (einige hunderte kHz); man muß zur Erregung von Schwingungen an solchen Platten magnetisches Hochfrequenzfeld, z. B. im Innern der Schwingspule eines Röhrensenders verwenden.

Ehe man die oben angedeutete Methode anwenden konnte, mußte die Frage erledigt werden, ob man wirklich die betreffenden Schwingungsarten an den ferromagnetischen Platten magnetostriktiv erregen kann. Es wurde bekannt, daß die Grundschrwingungen (und teilweise auch die zweiten Harmonischen) der beiden Schwingungsarten ziemlich leicht entstehen; dagegen ist es meistens nicht gelungen, die höheren harmonischen Schwingungen zu gewinnen. Die Platten führen nämlich bei höheren Frequenzen

<sup>1)</sup> V. Petržílka, ZS. f. Phys. **97**, 436, 1935.

sehr viele und sehr starke Transversalschwingungen aus, die das Erkennen der gesuchten Longitudinalschwingungen erschweren, oder ganz unmöglich machen. Die Grundschwingungen genügen allerdings vollständig dazu, damit unsere Methode angewendet werden konnte.

Obwohl die Methode erst in folgenden Abschnitten eingehend beschrieben wird, möchten wir schon an dieser Stelle einige Aufnahmen von Knotenbildern der beiden Schwingungsarten von rechteckigen Platten darstellen (Fig. 1, I bis IV).

Fig. 1, I. Nickelplatte Ni 13 (die Bezeichnung bezieht sich auf das Versuchsmaterial, siehe Tabelle 1). Länge  $3,603_4$  cm, Kantenverhältnis 1 : 2.



I.



II.



III.



IV.

Fig. 1.

Grundschwingung in Richtung der längeren Kante bei der Frequenz 68,94 kHz. Die Platte schwingt so kräftig, daß das Lycopodium sofort weggeschleudert wird, worin die Schwierigkeit besteht, die Knotenlinie in voller Schärfe zu erhalten.

Fig. 1, II. Nickelplatte Ni 1, Länge  $3,455_7$  cm, Kantenverhältnis 1 : 2, Grundschwingung in Richtung der kürzeren Kante bei der Frequenz 142,83 kHz.

Fig. 1, III. Nickelplatte Ni 1, wie oben. Grundschwingung des anderen Schwingungstypus, bei dem die elastischen Verrückungen gleichzeitig in Richtungen der beiden Kanten erfolgen. Wegen der schwierigen Erregung ist der Knotenpunkt in der Mitte der Platte unscharf ausgebildet.

Fig. 1, IV. Nickelplatte Ni 1, wie oben. Schwingung desselben Typus wie in der Fig. 1, III, und zwar Grundschwingung in Richtung der kürzeren Kante zusammen mit der zweiten harmonischen in Richtung der längeren



Kante. Frequenz 124,94 kHz. Die zwei „Knotenpunkte“ erscheinen eher in der Form zweier kleiner Bogen.

### *I. Grundformeln für die Berechnung der Elastizitätskonstanten.*

#### *Einfluß des $\Delta E$ -Effektes.*

*1. Zusammenfassung der Arbeit von V. Petržílka.* Die vorliegende Arbeit ist eine Erweiterung der Untersuchungen von Petržílka<sup>1)</sup>; daher beschränken wir uns hier auf eine ganz kurze Zusammenstellung seiner Resultate.

Es sei eine dünne, homogene, isotrope, rechteckige Platte gegeben von den Kantenlängen  $2a$ ,  $2b$ , vom spezifischen Gewicht  $\varrho$ , vom elastischen Dehnungsmodul  $E$  und von der Poissonschen Konstante  $\sigma$ . Wenn man die elastischen Verrückungen in Richtung der Kante  $2a$  bzw.  $2b$  mit  $u$  bzw.  $v$  bezeichnet, so kann eine solche Platte drei Arten (nach Petržílka  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) von Längsschwingungen ausführen.

Bei dem Schwingungstypus  $A$  ist  $v = 0$ ;  $u$  ist eine periodische Funktion der Zeit und der Koordinaten. Die Platte schwingt wie ein freier Stab der Länge  $2a$ , die Knotenlinien sind senkrecht zur Kantenlänge  $2a$  stehende Geraden (vgl. Fig. 1, I).

Bei dem Typus  $B$  ist umgekehrt  $u = 0$ ; die Platte schwingt wie ein freier Stab der Länge  $2b$  (Knotenlinie: vgl. Fig. 1, II).

Die Schwingungen des Typus  $C$  entstehen nur dann, wenn die Kantenlängen  $2a$ ,  $2b$  im Verhältnis zweier ganzer Zahlen stehen. Es sind dann sowohl  $u$  wie auch  $v$  periodische Funktionen der Zeit und der Koordinaten, die Platte führt Flächenschwingungen aus und die Knotenstellen sind Punkte (vgl. Fig. 1, III und IV).

In der genannten Arbeit von Petržílka findet man die Formeln für die cyclischen Frequenzen der Schwingungen; in Praxis mißt man aber meistens die Wellenlängen. Bezeichnen wir die Wellenlängen der Schwingungsarten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  mit  $A_r$ ,  $B_s$ ,  $C_{rs}$ , so ergibt sich:

$$A_r = \frac{4ca}{r} \sqrt{\frac{\varrho(1-\sigma^2)}{E}}, \quad (1)$$

$$B_s = \frac{4cb}{s} \sqrt{\frac{\varrho(1-\sigma^2)}{E}}, \quad (1')$$

$$C_{rs} = \frac{4ca}{r} \sqrt{\frac{\varrho(1+\sigma)}{E}} = \frac{4cb}{s} \sqrt{\frac{\varrho(1+\sigma)}{E}}, \quad (2)$$

<sup>1)</sup> V. Petržílka, ZS. f. Phys. **97**, 436, 1935.

wobei die Koeffizienten  $r, s$  (bzw. ihr Produkt  $r \cdot s$ ) die Gesamtzahl der Knotenlinien (bzw. der Knotenpunkte) und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Die Gleichungen (1) und (1') sind im wesentlichen identisch, da das Verhältnis der Kanten  $2a, 2b$  gegeben ist. Es genügt daher z. B. nur die Gleichung (1) zu verwenden. Dann erhält man, zusammen mit (2):

$$\sigma = 1 - \left( \frac{A_r}{C_{rs}} \right)^2 \quad (3)$$

und

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{16 c a \varrho (1 - \sigma^2)}{r^2 A_r^2} \\ \text{oder} \quad E &= \frac{16 c a \varrho (1 + \sigma)}{r^2 C_{rs}^2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Bemerkenswert dabei ist, daß die Poissonsche Konstante  $\sigma$  aus einem Verhältnis zweier Wellenlängen hervorgeht, ohne daß man die spezifischen Eigenschaften der benutzten Platte zu kennen brauchte.

**2. Einfluß des  $\Delta E$ -Effektes.** Auf Grund der Untersuchungen von Honda, Shimizu und Kusakabe<sup>1)</sup> ist es bekannt, daß die Elastizität von ferromagnetischen Metallen sich mit der Magnetisation ändert. Die relative Änderung  $\Delta E/E$  des Dehnungsmoduls hängt nach den Messungen von Giebe und Blechschmidt<sup>2)</sup> stark von der mechanischen und thermischen Behandlung ab und kann schon in schwachen magnetischen Feldern sogar einige Prozent betragen. Da man bei unserer Methode zur Erregung von Schwingungen magnetische Felder benutzt, so muß zuerst nachgewiesen werden, daß dadurch die gemessenen elastischen Größen nicht beeinflußt sind. Die Hauptfrage ist, ob die Eigenfrequenz der magnetostriktiv erregten Längsschwingungen einer Platte dieselbe ist wie die Eigenfrequenz derselben Platte, die rein mechanisch, bei Abwesenheit aller magnetischen Felder erregt wird. Es mag schon hier bemerkt werden — und wir werden es noch in Kap. III kennenlernen — daß, in Grenzen der Beobachtungsfehler, kein Unterschied zwischen dem „magnetisch“ und „unmagnetisch“ gemessenen Dehnungsmodul gefunden wurde.

Es gibt kein Zweifel, daß ein konstantes Magnetfeld — wenn es vorhanden wäre — einen systematischen Fehler verursachen konnte. Solche

<sup>1)</sup> K. Honda, S. Shimizu, S. Kusakabe, Phys. ZS. **3**, 380, 1902. —

<sup>2)</sup> E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **11**, 905, 1931.

Felder waren aber in der Apparatur vermieden (vgl. Kap. II). Es ist dagegen nicht ohne weiteres klar, ob auch die periodischen Änderungen des Elastizitätsmoduls, die durch das magnetische Wechselfeld hervorgerufen werden, keine Änderung der Eigenfrequenz der Platte zur Folge haben. Darüber kann man — wenigstens näherungsweise — etwa folgendermaßen entscheiden.

Die Bewegungsgleichungen (14) der Arbeit von Petržílka<sup>1)</sup> für Flächen-deformation einer Platte können in der Form

$$\left. \begin{aligned} \varrho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} &= 2G \Delta \varepsilon, \\ \varrho \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} &= 2F \Delta p \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

geschrieben werden, indem man

$$p = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \varepsilon = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y},$$

$$F = \frac{E}{1 - \sigma^2}, \quad G = \frac{E}{2(1 + \sigma)}$$

setzt. Die Gleichungen (5) können dann unter zwei Voraussetzungen gelöst werden.

1. Man setzt

$$p = 0, \quad \varepsilon \neq 0.$$

Es bleibt dann nur die erste der Gleichung (5) übrig und die Voraussetzung  $p = 0$  läßt sich mit den Randbedingungen für eine freie Platte von den Abmessungen  $2a, 2b$  nur dann vereinbaren, wenn die Kanten  $2a, 2b$  im Verhältnis zweier ganzer Zahlen stehen. Dieser Fall entspricht den Schwingungen des Typus C.

Wenn wir die erste der Gleichungen (5) durch den bekannten Ansatz

$$\varepsilon = X(x) \cdot Y(y) \cdot T(t)$$

lösen, so erhalten wir für die Zeitfunktion  $T(t)$ :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{2K^2 G}{\varrho} T = 0, \quad (6)$$

wobei  $K$  eine Konstante bedeutet, die mit Hilfe der Gleichungen für  $X(x)$  und  $Y(y)$  aus den Randbedingungen zu bestimmen ist.

<sup>1)</sup> V Petržílka, ZS. f. Phys. 97, 436, 1935.

Der Torsionsmodul  $G$  in der Gleichung (6) hängt von der magnetischen Feldstärke ab. In erster Annäherung können wir für den Dehnungsmodul  $E$  bzw. den Torsionsmodul  $G$  eine lineare Abhängigkeit voraussetzen, so daß bei einem magnetischen Wechselfeld

$$H = H_0 \sin nt$$

von der Amplitude  $H_0$  und von der Frequenz  $n$  die beiden Moduln  $E$  und  $G$  gewisse periodische Funktionen der Zeit

$$\left. \begin{aligned} E &= E_0 + E_1 \sin nt, \\ G &= G_0 + G_1 \sin nt \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

sind.

Aus den oben erwähnten Meßergebnissen<sup>1)</sup> geht hervor, daß die Amplitude  $G_1$  (bzw.  $E_1$ ) des veränderlichen Teiles des betreffenden Moduls im Vergleich mit dem konstanten Teile  $G_0$  (bzw.  $E_0$ ) ziemlich klein ist. Setzen wir (7) in (6) und bezeichnen wir

$$\frac{2 K^2 G_0}{\varrho} = \omega^2, \quad \frac{2 K^2 G_1}{\varrho} = b,$$

wobei  $b \ll \omega^2$  ist, so erhalten wir

$$\frac{d^2 T}{dt^2} + \omega^2 T + b T \sin nt = 0. \quad (8)$$

Diese Gleichung lösen wir (unter Annahme  $b \ll \omega^2$ ) durch sukzessive Approximationen. In erster Approximation, in der wir nur Glieder, die in  $b$  linear sind, behalten, erhalten wir die Lösung

$$T(t) = a_1 \cos \omega t + a_2 \sin \omega t + \frac{b}{2n} \left\{ a_2 \left[ \frac{\cos(\omega+n)t}{2\omega+n} + \frac{\cos(\omega-n)t}{2\omega-n} \right] - a_1 \left[ \frac{\sin(\omega+n)t}{2\omega+n} + \frac{\sin(\omega-n)t}{2\omega-n} \right] \right\}. \quad (9)$$

Die Eigenschwingungen der Platte enthalten daher neben der Hauptkomponente von der Frequenz  $\omega$  noch weitere Komponenten, und zwar von den Frequenzen  $(\omega+n)$ ,  $(\omega-n)$ . Entscheidend sind aber eigentlich nur die Hauptkomponenten, da die Amplituden der übrigen Komponenten durch den kleinen Faktor  $b/2n$  multipliziert sind.

Im Falle der Schwingungen des Typus  $C$  tritt also die Resonanz an der Platte ein, wenn die Frequenz  $n$  der erregenden äußeren magnetostriktiven

<sup>1)</sup> E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **11**, 905, 1931.



Kraft mit der Frequenz  $\omega$  der Hauptkomponente übereinstimmt. Das Vorhandensein des  $\Delta E$ -Effektes verursacht daher keine Änderung der Resonanzfrequenz der Platte.

2. Löst man die Bewegungsgleichungen (5) unter der Voraussetzung

$$\varepsilon = 0, p \neq 0,$$

so bleibt nur die zweite der Gleichungen (5) übrig; für  $v = 0$  (Typus A) kann dieselbe in der Form

$$\varrho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 2F \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

geschrieben werden. Die Lösung dieser Gleichung (mit periodisch veränderlichem Koeffizienten  $F$ ) ist dieselbe wie die in Gleichung (9) gegebene und daher hat auch bei den Schwingungen des Typus A und B der magnetische  $\Delta E$ -Effekt auf die Resonanzfrequenzen keinen Einfluß.

## II. Experimentelle Durchführung der Methode.

1. *Das Meßverfahren.* Wie aus den Formeln (3) und (4) ersichtlich, muß man bei der Bestimmung von  $E$  und  $\sigma$  drei Messungen ausführen: 1. Wellenlängenmessungen, 2. Kantenlängenmessungen, 3. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Von grundlegender Bedeutung ist hier die Bestimmung der Frequenz (bzw. der Wellenlänge), bei der die Platte seine Eigenschwingungen ausführt. Es muß deshalb ein empfindlicher und genauer Indikator der mechanischen Schwingungen der Platte zur Verfügung stehen. Das einfachste und doch ziemlich scharfe Merkmal der Schwingungen ist das Entstehen von Chladnischen Knotenbildern auf der polierten Oberfläche der Platte, die mit Lycopodium bestäubt sind. Manchmal ist es nicht möglich, auf diese Weise vorzugehen (z. B. die Platte befindet sich in einem Thermostaten); dann ist eine elektromagnetische Indikationsmethode am Platze. Eine solche sehr einfache und zweckmäßige Anordnung stammt von Giebe und Blechschmidt<sup>1)</sup>. Im magnetischen Felde der Schwing-spule des Senders befinden sich zwei gleiche, kleine Spulen  $S_1$  und  $S_2$  (Fig. 2), deren Abmessungen so gewählt sind, daß die untersuchte Platte in die eine Spule eingeschoben werden kann. Die Spulen sind miteinander entgegengesetzt verbunden, so daß die in ihnen induzierten elektromotorischen Kräfte in der Phase entgegengesetzt sind und die Koppelung der Spulen mit dem Sender wird so eingerichtet, daß die Amplituden der beiden elektromotorischen Kräfte gleich sind. Dann fließt durch den Detektor und Gal-

<sup>1)</sup> E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. 11, 905, 1931.

vanometer kein Strom. Die mechanischen Schwingungen der Platte, die infolge der Magnetostraktion durch das äußere magnetische Wechselfeld erregt werden, sind allgemein unmeßbar klein. Wenn aber die äußere periodische magnetische Kraft in Resonanz mit der Eigenfrequenz der Platte ist, so wachsen die Amplituden merklich an und innerhalb der Platte entstehen beträchtliche elastische Spannungen. Dadurch ändert sich periodisch — infolge des inversen Magnetostraktionseffektes (der Villari-Effekt) —

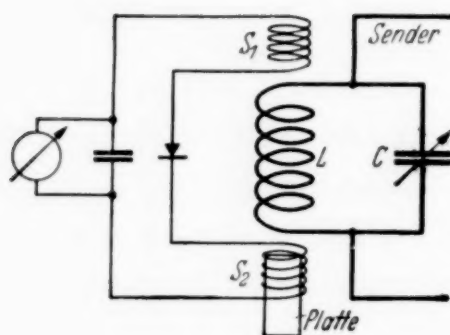


Fig. 2.

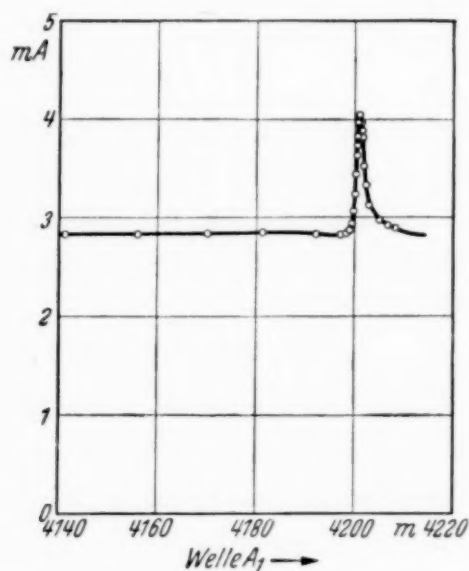


Fig. 3.

auch die Permeabilität der Platte, die induzierten elektromotorischen Kräfte in  $S_1$  und  $S_2$  sind nicht mehr gleich, und das äußert sich durch einen Ausschlag des Galvanometers.

Wenn man bei höheren Frequenzen mißt und wenn man nicht dünne Stäbe, sondern Platten benutzt, so induzieren sich in diesen beträchtliche Wirbelströme. Die Platte wirkt wie eine kurzgeschlossene Sekundärwindung eines Transformators, dessen Primärwindung die Spule  $S_2$  bildet. Dadurch verkleinert sich die Induktanz der Spule  $S_2$  und es entsteht eine Phasendifferenz zwischen dem primären Strom und Spannung, worin die Ursache der Unmöglichkeit die vollständige Kompensation der beiden elektromotorischen Kräfte in  $S_1$  und  $S_2$  zu erreichen, besteht. Fig. 3 zeigt den Verlauf der Galvanometerausläge (die nach der Kennlinie des Detektors in mA ausgedrückt sind) bei der Grundschwingung des Typus A der Platte Ni 1. Die Resonanzkurve der Platte weist eine Unsymmetrie aus, und zwar derselben Art, die Giebe und Alberti<sup>1)</sup> an gekoppelten

<sup>1)</sup> E. Giebe u. E. Alberti, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **16**, 242, 1920.

Kreisen mit Nebekapazitäten beobachtet haben. Alberti<sup>1)</sup> hat den Verlauf solcher anomalen Resonanzkurven unter Annahme, daß sich im betreffenden Kreise zwei phasenverschobene Ströme zusammensetzen, abgeleitet und seine Ausführungen können auch zur Erklärung unserer Beobachtung herangezogen werden.

Wie die Fig. 3 zeigt, ist die Resonanzkurve ziemlich scharf. Nimmt man das Verhältnis der Breite der Kurve (in quadratisch-reduzierter Gestalt) zu der gehörigen cyclischen Frequenz als Maß der relativen Genauigkeit, so ergibt sich hier eine solche von etwa  $0,2^0/_{\infty}$ .

Ein anderer Indikator der mechanischen Schwingungen von magnetostriktiven Platten ergibt sich in der Einsenkkurve eines Schwingungskreises

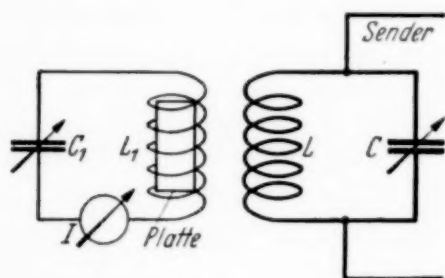


Fig. 4.

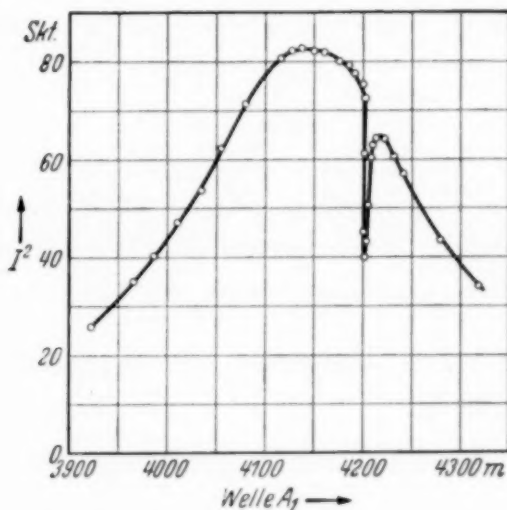


Fig. 5.

(Fig. 4), dessen Spule die genannte Platte enthält. Ist der Kreis angenähert auf die Eigenfrequenz der Platte abgestimmt, so erscheint auf seiner Strom-Resonanzkurve ein scharfer Knick, wenn die veränderliche Frequenz des Senders mit der Eigenfrequenz der Platte übereinstimmt. Eine solche Kurve, die wieder mit der Platte Ni 1 und bei der Grundschiwingung  $A$  erhalten wurde, ist in der Fig. 5 wiedergegeben. Die erzielbare Genauigkeit betrug wie im vorigen Falle einige Zehntel von  $^0/_{\infty}$ , jedoch der Einfachheit halber wurde meistens die Giebe-Blechschildsche Methode der letztgenannten vorgezogen.

Der Gang der einzelnen Messungen war folgender: Nachdem die Schwingungen der verlangten Art durch die Staubfiguren identifiziert wurden, wurde das erregende magnetische Hochfrequenzfeld möglichst schwach

<sup>1)</sup> E. Alberti, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 16, 252, 1920.

gemacht und der Sender nach dem Giebe-Blechschmidtschen Verfahren genau in Resonanz mit den Platten-Eigenschwingungen gebracht. Dann folgte die genaue Wellenlängenmessung. Da der zur Verfügung stehende Wellenmesser nicht bis zu den benutzten langen Wellen reichte, wurden je drei nacheinanderfolgende Oberwellen des Senders gemessen, diese Messungen dreimal wiederholt und aus den neun gewonnenen Resultaten

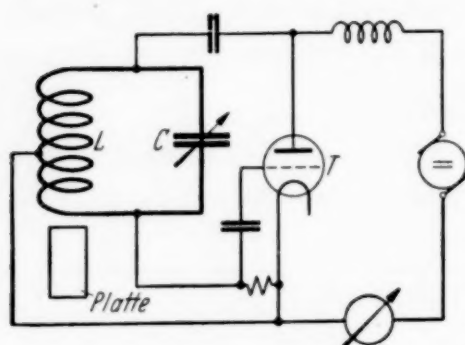


Fig. 6.

bemerkbar machte. Man konnte die Temperatur der Platte während der Messung mittels eines Thermoelementes, das in der Unterlage für die Platte eingebracht war, verfolgen.

2. Die Meßgeräte. Die Apparatur enthielt im wesentlichen drei Bestandteile:

- den Hochfrequenzgenerator,
- den Indikator von Plattenschwingungen und
- den Wellenmesser.

Der einstufige Röhrensender wurde nach dem Schaltbild in Fig. 6 gebaut. Triode *T* war eine Senderöhre Telefunken Type RS 282, mit maximaler Verlustleistung 100 Watt bei einer Anodenspannung von 1000 Volt. Der Schwingungskreis enthielt zwei Kondensatoren *C* (Gesamtkapazität etwa 2400 pF) und eine Selbstinduktionsspule *L*. Für verschiedene Wellenbereiche standen verschiedene auswechselbare Spulen (mit Selbstinduktionskoeffizienten 600 bis 12000  $\mu$ H) zur Verfügung. Sämtliche Spulen wurden als mehrlagige, nach der Burndeptschen Art gewickelt, und zwar mit einem Innendurchmesser von 25 mm. Der Hochfrequenzstrom im Schwingungskreis betrug etwa 0,1 bis 0,25 Amp.

Die Spulen *S*<sub>1</sub> und *S*<sub>2</sub> (Fig. 2) besaßen je 60 Windungen (Drahtdurchmesser 0,15 mm) auf einem Querschnitt 4 × 21 mm<sup>2</sup>. Der benutzte Detektor war Telefunken, Type E. D. 147 b.

der Mittelwert genommen. Die erwähnte Herabsetzung des Hochfrequenzfeldes wurde in der Absicht vorgenommen, die Erwärmung der Platten durch Wirbelströme und Hysteresisverluste möglichst zu vermindern. Unter diesen Maßnahmen betrug die Erwärmung der Platten höchstens einige °C, was sich schon in einer Zunahme der Wellenlänge



Die Senderwellen wurden mit einem lose gekoppelten Wellenmesser bestimmt. Zu den orientierenden Messungen stand ein gröberer Wellenmesser (Telefunken, Type K. W. 61,1; Genauigkeit etwa 0,5%) und für die genauen ein Präzisions-Kurzwellenmesser (Telefunken, Type K 114, I/0; Genauigkeit 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>) zur Verfügung.

### III. Meßergebnisse.

1. *Versuchsmaterial.* Die Beschreibung der benutzten Metallmuster, sowie auch die gewonnenen Elastizitätskonstanten findet man in der Tabelle 1. Außerdem haben wir mit der beschriebenen Methode die Elastizitätskonstanten von 22 Stahlsorten der Poldi-Hütte bestimmt; es erübrigt sich aber an dieser Stelle die Ergebnisse, die von ganz speziellem Interesse sind, anzugeben. Sämtliche Stahlproben (mit den Angaben der chemischen Zusammensetzung) verdanken wir der Poldi-Hütte in Prag und Kladno.

2. *Vergleichung mit anderen Methoden.* Wie aus den angegebenen Meßergebnissen hervorgeht, gestattet die neue Methode eine ziemlich hohe Meßgenauigkeit zu erreichen. Es bleibt nun zu zeigen, daß die ermittelten elastischen Konstanten nicht mit irgendwelchem systematischen Fehler belastet sind. Die Nachprüfung der Richtigkeit unserer Methode wurde auf der Nickelprobe, deren Teil zur Verfertigung der Platte Ni 13 benutzt wurde, vorgenommen. Es wurde nach folgendem Verfahren gemessen:

Tabelle 1.

Bezeichnung	Material	Abmessungen in cm			$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$E$ · 10 <sup>-12</sup> dyn/cm <sup>2</sup>	$\sigma$	Bei °C
		2 a	2 b	Dicke				
Ni 1	Nickelblech	3,456	1,728	0,200	8,863	2,037 ± 0,004	0,2349 ± 0,0006	22,0
Ni 13		3,603	1,801	0,154	8,878	2,055 ± 0,004	0,2300 ± 0,0006	22,4
Stahl:	Anderes Nickelblech							
	Zustand							
T 5	Naturhart	1,958	0,982	0,189	7,881	1,959 ± 0,004	0,2220 ± 0,0006	21,0
T 4	Gehärtet	3,544	1,720	0,186	7,862	2,105 ± 0,007	0,2360 ± 0,0016	24,0
T 4	Naturhart	3,539	1,759	0,192		2,058 ± 0,004	0,1894 ± 0,0004	25,0
T 4	Geglüht	3,649	1,829	0,182		2,013 ± 0,005	0,2400 ± 0,0009	25,4

*A. Statische Messungen.*

a) *Königsche*<sup>1)</sup> *Bieungsmethode für E.* Aus der genannten Nickelprobe wurde ein Streifen von der Länge 8,22 cm, Breite  $1,024 \pm 0,001$  cm und Dicke  $0,1550 \pm 0,0001$  cm angefertigt. An die Enden desselben wurden senkrecht zwei parallele Spiegel im Abstand von  $5,93 \pm 0,01$  cm angebracht und das Bild einer Skala nach der Reflexion an den beiden Spiegeln mit einem Ablesefernrohr beobachtet. Der Abstand der Skale von dem ersten Spiegel betrug  $200,0 \pm 0,5$  cm. Der Streifen lag auf zwei Schneiden (Abstand  $6,97 \pm 0,01$  cm) und wurde in der Mitte vermittle eines Bügels mit einigen Hunderten Gramm belastet. Aus sechs Messungen ergab sich:

$$E = 2,07 \pm 0,03 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2.$$

b) *Cornu-Straubelsche Methode für  $\sigma$* <sup>2)</sup>. Diese Messung erfolgte direkt an der Platte Ni 13 von der genannten Nickelprobe. Die Platte wurde dabei an einem Ende festgeklemmt, während man auf dem anderen Ende einen reinen Drehmoment mit horizontaler Achse und von der Größe etwa  $20,3 \text{ kg} \cdot \text{cm}$  wirken ließ. Dadurch wurde die Platte gleichmäßig gekrümmt und die entstandenen Interferenzhyperbel zwischen der sattelförmig deformierten Oberfläche und einem aufgelegten planförmigen Glas in monochromatischem Natriumlicht beobachtet und photographiert. Das Quadrat der Tangente des Asymptotenwinkels der beiden komplementären Hyperbel-scharen gibt direkt die Poissonsche Konstante  $\sigma$  an. Da die benutzte Platte schon von vornherein eine Konvexität aufwies, mußte diese Anfangskrümmung nach dem Verfahren von Straubel<sup>3)</sup> in Betracht genommen werden. Dann ergab sich:

$$\sigma = 0,22.$$

*B. Dynamische Methoden.*

a) *Längsschwingungen eines Stabes.* Aus dem untersuchten Nickelblech wurde ein Stäbchen von den Abmessungen  $3,619_8$ ;  $0,261_8$ ;  $0,154_0$  cm angefertigt und auf dem magnetostriktiven Wege in Schwingungen gebracht. Aus neun Messungen ergab sich nach der bekannten Formel für den unendlich dünnen Stab:

$$E = 2,086 \pm 0,002 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2.$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Winkelmanns Handb. d. Exper.-Phys., Teil I, S. 628, 1908. — <sup>2)</sup> A. M. Cornu, Compt. Rend. **69**, 333, 1869; R. Straubel, Wiedemanns Ann. **68**, 385, 1899. — <sup>3)</sup> R. Straubel, Wiedemanns Ann. **68**, 385, 1899.

b) *Transversalschwingungen von Kreisplatten nach Kalähne*<sup>1)</sup>. Die beiden elastischen Konstanten  $E$  und  $\sigma$  können nach dem Verfahren von Kalähne aus den niedrigsten Transversalschwingungen von Kreisplatten ermittelt werden. Die Messungen wurden auf einer magnetostriktiv erregten Kreisplatte vom Radius 0,750<sub>9</sub> cm und von der Dicke 0,152<sub>4</sub> cm vorgenommen<sup>2)</sup>. Diese Methode erwies sich als wenig zuverlässig, da die elastischen Konstanten, die aus verschiedenen Oberschwingungen berechnet wurden, voneinander sehr verschieden waren. So ergaben sich:

$$E = 1,937 \text{ bis } 1,670 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2,$$

$$\sigma = 0,291 \text{ bis } 0,168.$$

Zu allen dynamischen Methoden ist allgemein zu bemerken, daß durch diese eigentlich die adiabatischen Elastizitätskonstanten gemessen werden. Der Unterschied gegen den statisch (isothermisch) gemessenen Konstanten wird aber meistens kaum bemerkbar, da erstens die statischen Messungen meistens auch adiabatisch verlaufen<sup>3)</sup> und zweitens, daß die Abweichungen gewöhnlich in den Fehlergrenzen liegen.

Die Ergebnisse der Nachprüfung unserer Methode können also folgendermaßen zusammengefaßt werden:

#### Nickelprobe Ni 13.

Neue Methode:

$$E = 2,055 \pm 0,004 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2; \sigma = 0,2300 \pm 0,0006,$$

Königsche Methode:

$$E = 2,07 \pm 0,03 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2,$$

Cornu-Straubelsche Methode:  $\sigma = 0,22$

Längsschwingungen eines Stabes:

$$E = 2,086 \pm 0,002 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2,$$

Kalähnesche Methode:

$$E = 1,937 \text{ bis } 1,670 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2; \sigma = 0,291 \text{ bis } 0,168.$$

### 3. Temperaturkoeffizient des Dehnungsmoduls und der Poissonschen Konstante von Nickel.

Als Beispiel der Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Methode wurde die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten von der Nickelplatte Ni 13 studiert. Die untersuchte Platte befand sich samt

<sup>1)</sup> A. Kalähne, Ber. d. D. phys. Ges. **17**, 35, 1915. — <sup>2)</sup> Vgl. B. Pavlík, Ann. d. Phys. **26**, 532 625, 1936. — <sup>3)</sup> Vgl. E. Grüneisen, ebenda **22**, 801, 1907.

der Spule  $S_2$  der Giebe-Bleeschmidtschen Anordnung (Kapitel II, 1) in einem wasserdichten Zelluloidkästchen und das Ganze wurde in ein kleines Thermostat eingetaucht. Das Thermostat war einige Zentimeter von der Schwingspule des Senders entfernt. Das Gefäß besaß eine elektrische Heizvorrichtung, so daß man das Wasser bis etwa zum Siedepunkt bringen konnte, oder man konnte das Wasser durch eine geeignete Kühllösung ersetzen. Es leuchtet ein, daß diese Methode besonders gut für Messungen

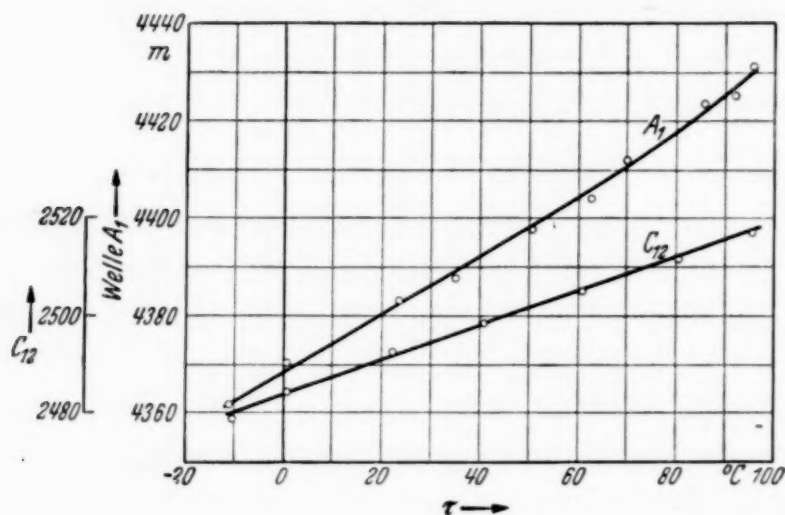


Fig. 7.

bei den niedrigsten Temperaturen geeignet ist, was vielleicht in der Umgebung des absoluten Nullpunktes zu interessanten Ergebnissen führen konnte.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten  $E$  und  $\sigma$  erhalten wir aus den Temperaturabhängigkeiten der Wellenlängen von Plattenschwingungen der Typen  $A$  und  $C$ . Graphische Bearbeitung der Messungen an der Platte Ni 13 bringt die Fig. 7. Beträchtlichere Abweichungen der einzelnen Punkte von den Kurven stammen davon, daß man in unserer Anordnung die Temperatur der Platte nicht ganz genau messen und konstant halten konnte.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die beiden Abhängigkeiten näherungsweise linear sind. Wir können daher für die Wellenlängen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} A &= A_0 (1 + a_0 \tau), \\ C &= C_0 (1 + c_0 \tau), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

wobei  $\tau$  bedeutet die Temperatur in °C,  $A_0$ ,  $C_0$  die Wellenlängen der Schwingungen der Typen  $A$  und  $C$  bei 0° C und  $a_0$ ,  $c_0$  sind die Temperaturkoeffizienten der Wellenlängen.



Für nicht zu weite Temperaturintervalle können wir weiter schreiben

$$E = E_0 (1 + e_0 \tau),$$

$$\sigma = \sigma_0 (1 + s_0 \tau),$$

wobei wieder  $E_0$  und  $\sigma_0$  die Nullpunktwerte des Dehnungsmoduls und der Poissonschen Konstante und  $e_0, s_0$  ihre Temperaturkoeffizienten bedeuten. Aus den Gleichungen (3) und (4) erhalten wir mit (11) für die Temperaturkoeffizienten  $e_0, s_0$  folgende Ausdrücke:

$$s_0 = 2(c_0 - a_0) \frac{1}{\sigma_0}, \quad (12)$$

$$e_0 = \frac{4(c_0 - a_0) \sigma_0 - (\alpha + 2 a_0) (1 + \sigma_0)}{1 + \sigma_0}, \quad (13)$$

wobei  $\alpha$  den thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet.

Die Messungen an der Platte Ni 13 ergaben folgende Werte:

$$A_0 = 4369,8 \text{ m},$$

$$C_0 = 4967,8 \text{ m},$$

$$a_0 = 0,000137 \pm 0,000003 \quad 1/\text{grad},$$

$$c_0 = 0,000153 \pm 0,000004 \quad 1/\text{grad},$$

$$E_0 = 2,058 \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2,$$

$$\sigma_0 = 0,227,$$

$$\alpha = 0,000013.$$

Der letztgenannte Wert von  $\alpha$  stammt aus den Landolt-Börnsteinschen Phys.-Chem. Tabellen (5. Aufl., 1923, S. 1213). Nach (12) und (13) ergibt sich:

$$\begin{aligned} s_0 &= +0,000141 \\ e_0 &= -0,000276 \end{aligned} \quad \text{für } -12 \text{ bis } +96^\circ \text{C},$$

so daß die Abhängigkeit der Elastizität von der Temperatur der untersuchten Platte durch folgende Formeln beschrieben werden kann:

$$\sigma = 0,227 (1 + 0,000141 \tau),$$

$$E = 2,058 (1 - 0,000276 \tau) \cdot 10^{12} \text{ dyn/cm}^2.$$

Für den Temperaturkoeffizienten des Dehnungsmoduls von Nickel gibt z. B. Pierce<sup>1)</sup> den Wert

$$e_0 = -0,000276 \quad 1/\text{grad}$$

an, in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen wird für dieselbe Größe eine angenäherte Zahl

$$e_0 = -0,0002 \quad 1/\text{grad}$$

angegeben.

<sup>1)</sup> G. W. Pierce, Proc. Inst. Radio Eng. 17, 42, 1929.

*Zusammenfassung.*

Elastische Konstanten  $E$  und  $\sigma$  werden aus zwei Typen von Längsschwingungen rechteckiger Metallplatten ermittelt.

Ferromagnetische, magnetostriktive Metalle werden in einem magnetischen Hochfrequenzfeld in Schwingungen versetzt.

Mittels der beschriebenen Methode wird eine Reihe von Metallen untersucht und die Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Methoden verglichen.

Die Anwendbarkeit der Methode wird an der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von Elastizitätskonstanten beim Nickel gezeigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. Žáček, dem Direktor des Physikalischen Instituts der Karls-Universität in Prag, für das Überlassen der experimentellen Hilfsmittel, sowie für sein lebhaftes Interesse an meiner Arbeit wärmstens zu danken. Herrn Prof. Dr. V. Trkal und Herrn Doz. Dr. V. Petržílka bin ich für stetige freundliche Bereitwilligkeit, mit der sie mir immer entgegengekommen sind, zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Der Poldi-Hütte in Prag und Kladno verdanken wir das umfangreiche Versuchsmaterial, das sie uns sehr bereitwillig zur Verfügung gestellt hat.

Prag, Physikalisches Institut der Karls-Universität.

---

## Theoretische Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten im Helium.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1937.)

Aus den früher bestimmten angenäherten Eigenfunktionen des Heliumatoms werden die Quadrate der Matrizenelemente und die Oszillatorenstärke der einzelnen Spektrallinien berechnet. In den Eigenfunktionen ist dabei die Polarisierung des Atomrumpfes nicht berücksichtigt worden, weswegen die angegebenen theoretischen Daten als vorläufige Vergleichsgrundlage für die Spektroskopiker angesehen werden sollen. Ich hoffe, den Einfluß des Polarisierungseffektes später abschätzen oder exakt berechnen zu können. — Einige theoretische Werte werden mit Zahlenangaben aus Absorptionsmessungen von Levy und aus Intensitätsmessungen im Emissionsspektrum, die von Burger mitgeteilt sind, verglichen.

Vor einigen Jahren habe ich den Abschirmungs- und Austauschereffekt bei den *S*-, *P*- und *D*-Termen berechnet und die entsprechenden Näherungseigenfunktionen bestimmt<sup>1)</sup>. Auch der Polarisierungseffekt konnte abgeschätzt oder zum Teil genau berechnet werden. Die rechnerische Bestimmung der entsprechenden beinahe exakten Eigenfunktionen wurde aber zu kompliziert.

Alle drei Effekte, die am besten mit Hilfe der Rydberg-Korrektur in der Termdarstellung  $E_{nl} = -Rh(n + \delta_l)^2$  ausgedrückt werden können, nehmen absolut genommen in der Richtung wasserstoffähnlicherer Terme selbstverständlich stark ab, jedoch in verschiedenem Maße. Dadurch werden gewisse Unregelmäßigkeiten im Heliumspektrum vorgetäuscht, die nur durch rechnerische Behandlung zu verstehen sind. Relativ genommen ist bei den *S*-Termen der Abschirmungseffekt groß, der Polarisierungseffekt klein, der Austauschereffekt von mittlerer Größe. Deshalb zeigen sowohl Para- als Orthoterme normale Rydberg-Korrektur ( $\delta$  negativ). Man findet eine bedeutende mittlere Rydberg-Korrektur und eine kleinere überlagerte Aufspaltung des Para- und Orthoterms. Bei den *D*-Termen findet man analoge Verhältnisse, die aber jetzt darauf beruhen, daß nun der Polarisierungseffekt den anderen weit überwiegt, während der Abschirmungseffekt praktisch verschwunden ist. Bei den *P*-Termen sind weder Abschirmungs- noch Polarisierungseffekt besonders stark, und der Austauschereffekt verschiebt die Paraterme auf positive Rydberg-Korrektur, d. h. über die entsprechenden Wasserstoffterme.

<sup>1)</sup> E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **83**, 739, 1933.

Dies muß man wissen, um die Anwendbarkeit von angenäherten Eigenfunktionen zur Berechnung von Matrizenelementen beurteilen zu können. Es handelt sich dabei um die Kombination von Eigenfunktionen, die zu verschiedenen Termserien gehören. Aus der Größe der Termkorrekturen kann man sofort schließen, daß die *D*-Eigenfunktionen durch Wasserstoffeigenfunktionen ersetzt werden dürfen, solange die *P*-Eigenfunktionen nicht mit äußerster Genauigkeit bestimmt worden sind. Bei den *S*—*P*-Übergängen kommt entsprechend eine genauere Bestimmung der *S*-Eigenfunktion zunächst in Frage. Es zeigt sich, daß die Korrektur der Eigenfunktionen sowohl hinsichtlich des Austausch- als des Abschirmungseffektes sehr bedeutende Änderungen in den Matrizenelementen gegenüber einer Anwendung einfacher Wasserstoffeigenfunktionen bewirkt.

Durch diese Änderung ist zweifellos der qualitative Unterschied zwischen den Matrizenelementen der beiden Heliumspektren und denjenigen des Wasserstoffs weitgehend geklärt, sowie auch der Unterschied zwischen den beiden Heliumspektren. Die Berücksichtigung des Polarisierungseffektes d. h. die Heranziehung der exakten Eigenfunktionen, wird nicht ähnliche eingreifende Änderungen, selbst bei den *S*—*P*-Übergängen, hervorbringen können, sondern nur eine mehr oder weniger bedeutende Korrektur geben. Wie es auch mit der absoluten Größe dieser letzten Korrektur sein mag, so ist schon die erstgenannte, durch Abschirmung und Austausch bedingte Hauptänderung von großem Interesse.

Anknüpfend an die Termberechnungen im Heliumspektrum habe ich schon vor mehreren Jahren die Berechnung von Matrizenelementen in Angriff genommen, und zwar in erster Näherung ohne Berücksichtigung der Polarisation. Die Rechnungen waren als eine erste Orientierung gedacht, an die später genauere Korrekturrechnungen mit Rücksicht auf die Polarisation hinzugefügt werden sollten. Die letzte Aufgabe war indessen erstaunlich schwer, und wegen fehlender Messungen [es lagen nur die Untersuchungen von Levy<sup>1)</sup> über anomale Dispersion im angeregten Helium vor] wurde die Vollendung der Arbeit auf die Zukunft verschoben.

Neue Messungen der Intensitätsverhältnisse weit entfernter Linien im Emissionsspektrum des Heliums, die nach brieflicher Mitteilung von Burger<sup>2)</sup> ihm kürzlich gelungen sind, haben aber das Bedürfnis von theoretischen Berechnungen aufs neue gezeigt. Da eine befriedigende Durchführung exakter Berechnungen nicht mit Sicherheit versprochen

<sup>1)</sup> S. Levy, ZS. f. Phys. **72**, 578, 1931. — <sup>2)</sup> H. C. Burger, J. B. van Milaan, L. S. Ornstein, Physica IV, Nr. 7, 1937.



werden kann und wenigstens noch weitgehende mühsame Rechnungen fordert, wage ich es, die vorläufigen Ergebnisse der schon vorliegenden älteren Rechnungen zu veröffentlichen.

In der Hoffnung, die gegebenen Daten später zu verbessern, gehe ich auf Einzelheiten der benutzten Formeln nicht ein. Alle mathematischen Entwicklungen sind im Prinzip sehr einfach und wohl bekannt, praktisch sind sie dagegen meistens recht verwickelt und unübersichtlich. Wir beschränken uns daher an dieser Stelle auf kurze Angaben, die die Art der benutzten Vereinfachungen deutlich zeigen.

Benutzen wir zunächst die Bezeichnungen

$$m_z = \frac{h}{2\pi i} \left( x_1 \frac{\partial}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \right) + \frac{h}{2\pi i} \left( x_2 \frac{\partial}{\partial y_2} - y_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \right), \dots, \quad (1)$$

$$m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2,$$

für die Komponenten des totalen Drehimpulses und sein Quadrat, so können die *S*-, *P*- und *D*-Eigenfunktionen durch

$$\left. \begin{aligned} m^2 \psi_S &= 0, \\ m^2 \psi_P &= 2 \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2 \psi_P, \\ m^2 \psi_D &= 6 \left( \frac{h}{2\pi} \right)^2 \psi_D, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

gekennzeichnet werden. Nehmen wir außerdem diejenigen, für welche speziell  $m_z = 0$ , so können wir die Eigenfunktionen allgemein folgendermaßen ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} \psi_S &= \varphi_S \pm \bar{\varphi}_S, \\ \psi_P &= \varphi_P z_1 \pm \bar{\varphi}_P z_1, \\ \psi_D &= \varphi_{D_1} \left( \frac{3}{2} z_1^2 - \frac{1}{2} r_1^2 \right) \pm \bar{\varphi}_{D_1} \left( \frac{3}{2} z_2^2 - \frac{1}{2} r_2^2 \right), \\ &\quad + (\varphi_{D_2} \pm \bar{\varphi}_{D_2}) \left( \frac{3}{2} z_1 z_2 - \frac{1}{2} (x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) \right). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die  $\varphi$  und  $\bar{\varphi}$  sind dabei Funktionen der beiden Kernelektronenabstände  $r_1, r_2$  und des Abstandes  $r_{12}$  der beiden Elektronen bzw. des Winkels  $\vartheta$  zwischen  $r_1$  und  $r_2$ , und sie gehen ineinander über beim Vertauschen von  $r_1$  und  $r_2$ ,

$$\varphi_S = \varphi_S(r_1, r_2, r_{12}), \quad \bar{\varphi}_S = \varphi_S(r_2, r_1, r_{12}), \dots \quad (4)$$

Wenn die Eigenfunktionen normiert sind, berechnet man die Matrizen-elemente einfach nach den Gleichungen

$$z_{SP} = \int \psi_S \psi_P (z_1 + z_2) d\tau_1 d\tau_2, \quad z_{PD} = \int \psi_P \psi_D (z_1 + z_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (5)$$

Die Polarisation nicht zu berücksichtigen, ist nun gleichbedeutend damit, die Abhängigkeit der Eigenfunktionen von  $r_{12}$  zu vernachlässigen.

Weiter ist bei den  $D$ -Termen  $\varphi_{D_2} = 0$  gesetzt, d. h. die Störung des ( $s, d$ )-Terms durch den ( $p, p$ )-Term, der auch ein  $D$ -Term ist, ist außer Betracht gesetzt worden. Übrigens ist  $\varphi_{D_1}$  einfach gleich dem Produkt einer Heliumion-Eigenfunktion und einer Wasserstoff-Eigenfunktion gesetzt worden.

Bei den  $S$ - und  $P$ -Termen ist für das innere Elektron ebenfalls die Heliumion-Eigenfunktion benutzt worden, während für das äußere Elektron die Eigenfunktion durch Laguerre-Funktionen zusammengesetzt ist. Mit dieser Vereinfachung

$$\left. \begin{aligned} \varphi_S &= \Phi_0(r_2) \Phi_S(r_1), \quad r_1 \varphi_P = \Phi_0(r_2) \Phi_P(r_1), \quad r_1^2 \Phi_{D_1} = \Phi_0(r_2) \Phi_D(r_2), \\ \Phi_0(r_2) &= c e^{-r_2}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

erhält man bei geeigneter Normierung:

$$\begin{aligned} |z_{SP}|^2 &= \frac{1}{3} |r_{SP}|^2, \\ |r_{SP}|^2 &= \frac{\left[ \int \Phi_S(r) \Phi_P(r) r^3 dr \pm \int \Phi_0(r) \Phi_S(r) r^2 dr \cdot \int \Phi_0(r) \Phi_P(r) r^3 dr \right]^2}{1 \pm \left[ \int \Phi_0(r) \Phi_S(r) r^2 dr \right]^2} \end{aligned} \quad (7)$$

und

$$|z_{PD}|^2 = \frac{4}{15} |r_{PD}|^2, \quad |r_{PD}|^2 = \left[ \int \Phi_P(r) \Phi_D(r) r^3 dr \right]^2. \quad (8)$$

Abgesehen von dem Übergang  $S - P$  kommt man hinsichtlich der Berechnung von Matrizenelementen auf ähnliche Gleichungen wie beim Ein-Elektronproblem zurück, solange die Polarisierung des Atomrumpfes nicht mitberücksichtigt wird. Das wäre auch beim  $S - P$ -Übergang der Fall, wenn  $\Phi_0(r)$  und  $\Phi_S(r)$  orthogonal zueinander wären. Wegen verschiedener effektiver Kernladungen für das innere und äußere Elektron ist aber diese Orthogonalität bedeutend gestört. Schon wenn man für  $\Phi_S$  und  $\Phi_P$  einfache Wasserstoffeigenfunktionen einsetzt, tritt daher beim  $S - P$ -Übergang eine bedeutende Änderung gegenüber den Matrizenelementen des Wasserstoffatoms auf. Die  $\Phi_S$  und  $\Phi_P$  sind aber mit Hilfe von Reihenentwicklungen und durch Heranziehung der Energiegleichung des Heliumatoms sehr weitgehend verbessert worden. Ein Blick auf die beiden Fig. 1 und 2, die der früher zitierten Arbeit entnommen sind, zeigen die schrittweise Verbesserung der Energiewerte und die entsprechenden Entwicklungen der Eigenfunktionen nach normierten Laguerre-Funktionen bei den Helium- $S$ -Zuständen.

In der erwähnten Arbeit von Levy ist die Anzahl der Ersatzoszillatoren einer Absorptionslinie bei verschiedenen Anregungsstromstärken gemessen. Wegen fehlender Kenntnis der Anregungsbedingungen ist ein unmittelbarer Vergleich der Matrizenelemente mit diesen einzelnen Größen nicht möglich. Dagegen kann man das Verhältnis der Oszillatorenzahlen

zweier Linien, die einen gemeinsamen unteren Term haben, bestimmen und mit den entsprechenden theoretischen Größen vergleichen.

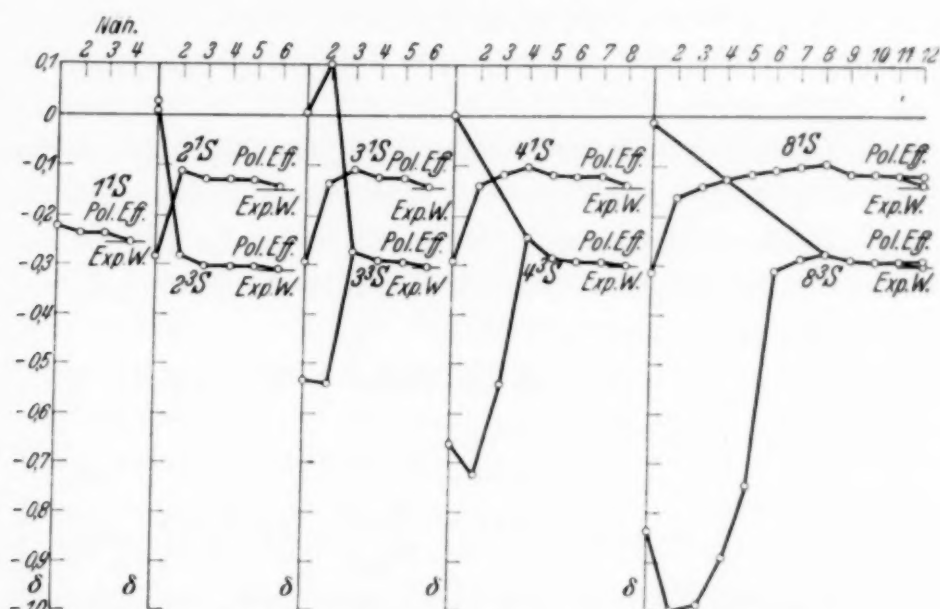


Fig. 1. Rydberg-Korrektur der He-S-Terme in sukzessiven Näherungen.

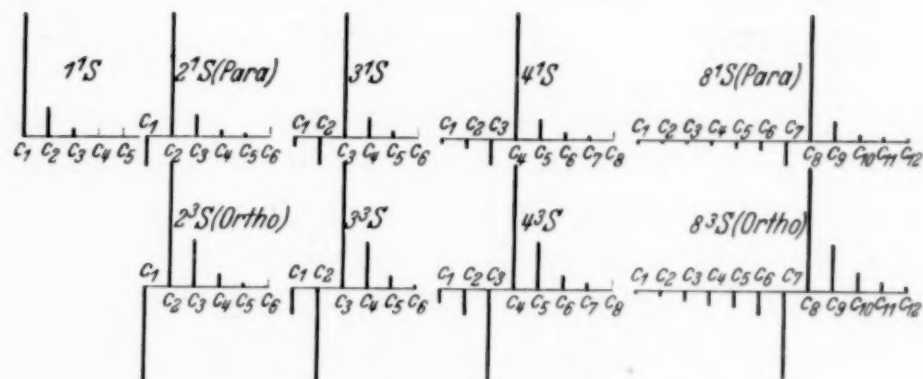


Fig. 2. Entwicklungskoeffizienten der He-S-Eigenfunktionen nach normierten Laguerre-Eigenfunktionen.

Wir geben die Levyschen Zahlenwerte wieder, die sich sowohl auf Oszillatorenzahlen  $N$ , als auch auf Übergangswahrscheinlichkeiten  $A$  beziehen und stellen die entsprechenden theoretischen Werte in Klammern daneben.

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{N_{5876}}{N_{7065}} &= \frac{2^3P - 3^3D}{2^3P - 3^3S} = 10,2, & \text{theor. } (8,51), & \quad \frac{A_{5876}}{A_{7065}} = 3,0 \pm 0,3, & \text{theor. } (2,47), \\
 \text{H-Atom: } \frac{2^2P - 3^2D}{2^2P - 3^2S} &= & (51,2), & \quad \text{H-Atom: } & (10,2), \\
 \frac{N_{6678}}{N_{7281}} &= \frac{2^1P - 3^1D}{2^1P - 3^1S} = 13 & (15,34), & \quad \frac{A_{6678}}{A_{7281}} = 3,1 \pm 1,5, & (3,64).
 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Beide Angaben drücken dieselbe Tatsache aus. Die Beziehung auf die Übergangswahrscheinlichkeiten ist nur mit aufgenommen, um die von Levy direkt angegebenen Fehlergrenzen beizubehalten. Man sieht, daß nur bei dem ersten Linienpaar ein genauerer Vergleich möglich ist, und das Ergebnis dürfte wohl als recht befriedigend betrachtet werden. Beim zweiten Linienpaar liegt der theoretische Wert jedenfalls weit innerhalb der ziemlich unbestimmten Fehlergrenzen. Am interessantesten ist aber vor allem der gewaltige Unterschied zwischen den beiden Zahlen und dem entsprechenden theoretischen Wert für das Wasserstoffatom, der drei- bis sechsmal größer herauskommt.

Wesentlich ungünstiger liegt die Sache beim Vergleich der beiden  $P - D$ -Übergänge im Orthohelium.

$$\left. \begin{array}{ll} \frac{N_{5876}}{N_{4471}} = \frac{2^3P - 3^3D}{2^3P - 4^3D} = 15,1, & \text{theor. (8,24),} \\ \text{H-Atom: } \frac{2^2P - 3^2D}{2^2P - 4^2D} = & (5,71), \\ \text{Para-He: } \frac{2^1P - 3^1D}{2^1P - 4^1D} = & (5,61), \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \frac{A_{5876}}{A_{4471}} = 8,7 \pm 0,7 & \text{theor. (4,77),} \\ \text{H-Atom:} & (3,13), \\ \text{Para-He:} & (3,04). \end{array} \quad (10)$$

Hier ist der Unterschied zwischen theoretischem und experimentellem Wert über 40 %, ein Unterschied, der nur teilweise auf die Unzulänglichkeit der theoretischen Berechnungen zu schieben ist. Nehmen wir aber an, daß etwa der größere Abstand der beiden Spektrallinien die Güte der Messungen irgendwie beeinflußt habe, so daß der richtige experimentelle Wert in der Wirklichkeit, sagen wir 20 bis 30 %, tiefer liegen könne, so hat sich das theoretische Verhältnis wenigstens bedeutend in der richtigen Richtung geändert im Vergleich mit den entsprechenden Verhältnissen beim H-Atom und Para-He, da es beim Ortho-He etwa 50 % größer herauskommt.

Wir gehen jetzt zu den von Burger mitgeteilten Messungen im Emissionsspektrum über. Auch hier können die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht direkt verglichen werden, sondern nur ihre Verhältnisse bei Spektrallinien, die den oberen Zustand gemeinsam haben. Zwei solche Verhältnisse sind gemessen, und zwar im Orthohelium das Verhältnis der Intensität zweier  $P - D$ -Linien, im Parahelium das Verhältnis zweier  $S - P$ -Linien.

Wir geben hier die mitgeteilten experimentellen Werte wieder und stellen die entsprechenden theoretischen Werte daneben, und zwar zum Vergleich sowohl für Para- und Orthohelium als für Wasserstoff.



		theor.	Para-He,	H-Atom	
$\frac{I_{4472}}{I_{17003}} = \frac{2^3P - 4^3D}{3^3P - 4^3D} = 8,8 \pm 0,5,$	(8,65),	(11,05),	(11,31),	} (11)	
$\frac{I_{3965}}{I_{15088}} = \frac{2^1S - 4^1P}{3^1S - 4^1P} = 12 \pm 1,$	(17,83),	(51,29),	(12,16).		

Die Übereinstimmung ist bei den Triplettlinien sehr befriedigend, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Absorptionsmessungen Gleichung (10). Es handelt sich ja hier um ähnliche Übergänge, in denen  $2^3P - 4^3D$  ( $\lambda = 4472$ ) in beiden Fällen vorkommt, wogegen  $3^3P - 4^3D$  ( $\lambda = 17003$ ) und  $2^3P - 3^3D$  ( $\lambda = 5876$ ) verschieden sind. Die neuen Intensitätsmessungen stützen daher in ausgezeichneter Weise die theoretischen Ergebnisse bei den  $P - D$ -Übergängen.

Noch mehr knüpft sich vielleicht das Interesse an die theoretisch schwieriger zu behandelnden  $S - P$ -Übergänge. Auch hier ist aber gute qualitative Übereinstimmung vorhanden, die um so eindrucksvoller ist, als der entsprechende Wert beim Ortho-He auf etwa das Dreifache herauskommt. Der Unterschied 30 bis 40% in den Intensitäten oder 15 bis 20% in den Matrizenelementen, der noch auf Ungenauigkeiten sowohl in  $S$ - als  $P$ -Eigenfunktionen zu verteilen ist, dürfte der zu erwartenden Differenz zwischen angenäherter und exakter Berechnung gut entsprechen, da die Matrizenelemente gegenüber Änderungen in den Eigenfunktionen oft recht empfindlich sind.

In den folgenden Tabellen werden nun die theoretischen Berechnungen für die Übergänge  $D - F$ ,  $P - D$  und  $S - P$  gegeben, wobei im ersten Falle mit Wasserstoffeigenfunktionen gerechnet ist, so daß die theoretischen Werte der Matrizenelemente für Para- und Ortho-He und für Wasserstoff gemeinsam sind. Bei den  $P - D$ - und  $S - P$ -Übergängen sind die berechneten Werte für Para-He, H-Atom und Ortho-He nebeneinander aufgestellt, damit charakteristische Unterschiede deutlicher hervortreten. Es werden die Quadrate der „radialen“ Matrizenelemente

$$|r_{SP}|^2 = |x_{SP}|^2 + |y_{SP}|^2 + |z_{SP}|^2 \text{ usw.} \quad (12)$$

oder genauer  $|r_{SP}|^2/a_H^2$  angegeben, und weiter dieselben Größen multipliziert mit der in  $R$  gemessenen Linienfrequenz. Wegen

$$\frac{1}{a_H^2} \cdot \frac{1}{R} = \frac{1}{a_H^2} \cdot \frac{h}{Rh} = \frac{1}{a_H^2} \cdot \frac{2a_H h}{e^2} = \frac{8\pi^2 m}{h} \quad (13)$$

entsprechen dann die letzteren Größen den Oszillatorenstärken, die reine Zahlen sind. Für diese gelten ja bekanntlich besonders einfache Sätze, wodurch die berechneten Zahlen zu einem gewissen Grade kontrolliert

werden können. Das ist auch bei den Größen  $|r_{SP}|^2$  usw. der Fall, deren Summen in bestimmter Beziehung zu den Mittelwerten von  $r^2$  stehen. Die theoretischen Summenwerte sind in den Tabellen neben den Summen für

Tabelle 1. Matrizenelemente  $(r_{DF})^2/a_H^2$ .

	3 D	4 D	5 D	6 D	Summe	theor.
4 F	104,6611	252,0093	2,7601	0,3191	359,75	360
5 F	11,0138	197,8341	900,0000	13,3316	1122,18	1125
6 F	3,2334	26,8060	345,4171			
D	118,91 126	476,65 504	1248,18 1350	Summe theor.		

Tabelle 2. Oszillatorenstärken  $(r_{DF})^2 \cdot v/Ra_H^2$ .

	3 D	4 D	5 D	6 D	Summe	theor.
4 F	5,0877	0	— 0,0621	— 0,0111	5,01	5
5 F	0,7832	4,4513	0	— 0,1628	5,07	5
6 F	0,2695	0,9308	4,2218			
D	6,14 7	5,38 7	4,16 7	Summe theor.		

Tabelle 3. Matrizenelemente  $(r_{PD})^2/a_H^2$ .

	2 P	3 P	4 P	5 P	6 P	Summe	theor.
3 <sup>1</sup> D	24,2668	99,8054	1,3695	0,2035	0,0883	125,73	126
3 <sup>2</sup> D	22,5445	101,2439	1,6956	0,2331	0,0758	125,79	
3 <sup>3</sup> D	18,9502	103,0953	2,3853	0,2940	0,0559	124,78	
4 <sup>1</sup> D	3,1892	65,2871	431,4291	7,3438	1,0597	508,31	504
4 <sup>2</sup> D	2,9233	57,2368	432,0246	9,2733	1,2608	502,72	
4 <sup>3</sup> D	1,7502	42,2884	434,4072	13,3248	1,6937	498,46	
5 <sup>1</sup> D	0,9349	8,4249	136,9677				
5 <sup>2</sup> D	0,9510	8,8108	121,8617				
5 <sup>3</sup> D	0,9845	10,1872	102,6874				
6 <sup>1</sup> D	0,4143	3,0039	22,6104				
6 <sup>2</sup> D	0,4380	3,0313	19,2414				
6 <sup>3</sup> D	0,3532	3,1106	12,4709				
<sup>1</sup> P	28,80 30,28	176,52 181,34	592,38 603,57	Summe theor.			
<sup>2</sup> P	26,86 30	170,32 180	574,82 600	Summe theor.			
<sup>3</sup> P	22,04 28,16	158,68 172,16	551,95 579,78	Summe theor.			

Tabelle 4. Oszillatorenstärken  $((r_{PD})^2 \cdot \nu / R a_H^2)$ .

	2 P	3 P	4 P	5 P	6 P	Summe	theor.
3 <sup>1</sup> D	3,3107	— 0,0948	— 0,0673	— 0,0145	— 0,0074	3,13	3
3 <sup>2</sup> D	3,1312	0	— 0,0824	— 0,0166	— 0,0064	3,03	3
3 <sup>3</sup> D	2,9384	0,5052	— 0,1111	— 0,0206	— 0,0046	3,31	3
4 <sup>1</sup> D	0,5904	3,1162	— 0,1855	— 0,1671	— 0,0370	3,32	3
4 <sup>2</sup> D	0,5481	2,7824	0	— 0,2087	— 0,0438	3,08	3
4 <sup>3</sup> D	0,3566	2,2662	0,9123	— 0,2861	— 0,0579	3,19	3
5 <sup>1</sup> D	0,1941	0,5919	3,0274				
5 <sup>2</sup> D	0,1997	0,6266	2,7419				
5 <sup>3</sup> D	0,2228	0,7756	2,5302				
6 <sup>1</sup> D	0,0908	0,2478	0,7762				
6 <sup>2</sup> D	0,0973	0,2526	0,6681				
6 <sup>3</sup> D	0,0843	0,2749	0,4599				
<sup>1</sup> P	4,19	3,86	3,55	5,00	} theor.		
<sup>2</sup> P	3,98	3,66	3,33	5,00			
<sup>3</sup> P	3,60	3,82	3,79	5,00			

Tabelle 5. Matrizenelemente  $(r_{PS})^2/a_H^2$ .

	1 S	2 S	3 S	4 S	5 S	6 S	Summe	theor.
2 <sup>1</sup> P	0,6839	26,5348	3,4503	0,3418	0,1401	0,0431	31,19	30,28
2 <sup>2</sup> P	1,6649	27,0000	0,8805	0,1463	0,0520	0,0250	29,77	30,
2 <sup>3</sup> P		19,9417	5,3482	0,2421	0,0041	0,0699	25,61	27,16
3 <sup>1</sup> P	0,1277	2,4758	157,2622	25,7054	2,5700	0,5638	188,70	181,34
3 <sup>2</sup> P	0,2670	9,3930	161,9970	5,9713	0,9400	0,3275	178,90	180,
3 <sup>3</sup> P		0,6658	126,8980	24,2739	5,3201	0,9044	158,06	172,16
4 <sup>1</sup> P	0,0484	0,8065	9,4799	526,7179	65,3932	8,3703	610,82	603,57
4 <sup>2</sup> P	0,0928	1,6440	29,9170	540,0048	21,1645	3,1978	596,02	600
4 <sup>3</sup> P		0,3219	1,4973	378,6014	119,4996	6,5184	506,44	597,78
5 <sup>1</sup> P	0,0245	0,2917	1,7469	31,9069				
5 <sup>2</sup> P	0,0436	0,5990	5,2693	72,5563				
5 <sup>3</sup> P		0,1251	0,0932	4,5412				
6 <sup>1</sup> P	0,0138	0,1391	0,7387	3,8709				
6 <sup>2</sup> P	0,0241	0,2920	1,8503	11,9335				
6 <sup>3</sup> P		0,0621	0,0619	0,0604				
<sup>1</sup> S	0,898	30,25	172,68	588,54	Summe			
	1,66	35,96	187,68	602,90	theor.			
<sup>2</sup> S	2,092	38,93	199,91	630,61	Summe			
	3	42	207	648	theor.			
<sup>3</sup> S		21,12	133,90	407,72	Summe			
		29,96	174,91	554,71	theor.			

Tabelle 6. Oszillatorenstärken  $(r_{SP})^2 \cdot \nu / R a_H^2$ .

	1 S	2 S	3 S	4 S	5 S	6 S	Summe	theor.
2 <sup>1</sup> P	1,0664	1,1753	—0,4317	—0,0617	—0,0288	—0,0094	1,71	1
2 <sup>2</sup> P	1,2487	0	—0,1223	—0,0274	—0,0109	—0,0056	1,08	1
2 <sup>3</sup> P		1,6777	—0,6896	—0,0468	—0,0009	—0,0165	0,92	1
3 <sup>1</sup> P	0,2166	0,4498	1,9280	—1,1082	—0,1746	—0,0458	1,27	1
3 <sup>2</sup> P	0,2373	1,3046	0	—0,2903	—0,0669	—0,0273	1,16	1
3 <sup>3</sup> P		0,1560	2,6928	—1,0472	—0,3775	—0,0773	1,35	1
4 <sup>1</sup> P	0,0845	0,1854	0,5728	2,6599	—1,2941	—0,2763	1,95	1
4 <sup>2</sup> P	0,0870	0,3083	1,4543	0	—0,4762	—0,1110	1,26	1
4 <sup>3</sup> P		0,0920	0,1089	3,1613	—2,3267	—0,2212	0,81	1
5 <sup>1</sup> P	0,0433	0,0736	0,1446	0,8733				
5 <sup>2</sup> P	0,0418	0,1258	0,3747	1,6325				
5 <sup>3</sup> P		0,0387	0,0090	0,1450				
6 <sup>1</sup> P	0,0246	0,0368	0,0701	0,1529				
6 <sup>2</sup> P	0,0234	0,0649	0,1542	0,4144				
6 <sup>3</sup> P		0,0200	0,0068	0,0027				
<sup>1</sup> S	1,44	1,92	2,30	2,52	3,00	} theor.		
<sup>2</sup> S	1,64	1,80	1,86	1,73	3,00			
<sup>3</sup> S		1,98	2,13	2,22	3,00			

die berechneten Übergänge angegeben. Selbstverständlich gelten diese Summenwerte nur für das H-Atom. Wenn man sich aber beim Helium auf Übergänge zwischen einfach angeregten Termen beschränkt, werden die Summenwerte nicht sehr verschieden sein.

Oslo, Institut für theoretische Physik, Mai 1937.